Ueber die

# 2,4-Dinitrochlorbenzol-6-sulfosäure.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

**Erich Herre**
aus Potsdam (Preussen).

---

**Berlin 1908.**
Druck von Emil Ebering
Mittelstrasse 29.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel auf Antrag der Herren Professoren Dr. Rudolf Nietzki und Dr. Hans Rupe.

Basel, den 3. Februar 1908.

**Prof. Dr. Fr. Zschokke,**
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in Verehrung und Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0100

## Einleitung.

Die grosse Beweglichkeit des Halogenatoms im Benzolkern, die bei Gegenwart mehrerer negativer Gruppen — vor allem der Nitro-, Sulfo- und Carboxylgruppen — in Erscheinung tritt, ist schon wiederholt zum Gegenstand eingehender Studien erhoben worden. Besonderes Interesse erweckte die grosse Aehnlichkeit dieser Benzolderivate mit den ausserordentlich reaktionsfähigen Halogenalkylen, deren synthetische Verwendung in der aliphatischen Reihe der Kohlenwasserstoffe von grösstem Werte war.

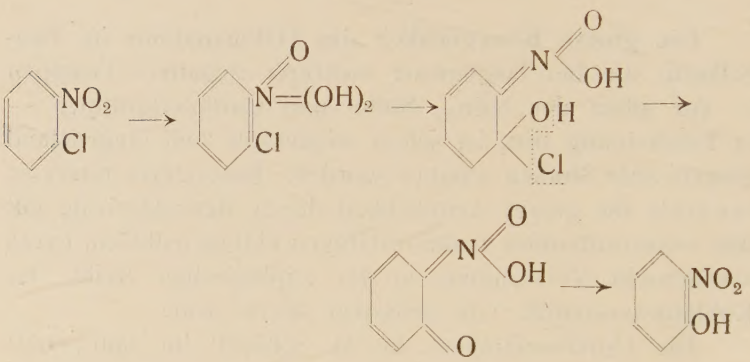
Die Untersuchungen, die M. Schöpff[1] im Jahre 1891 über die Bedingungen anstellte, welche die Ursache zur Lockerung der Halogenbindung waren, veranlassten ihn zu der Aufstellung der Regel, dass nur in den Benzolhalogenverbindungen, welche neben dem Halogenatom zwei negative Gruppen in o- und p-Stellung zum Halogen enthielten, ein leichter Austausch des Halogenatoms gegen andere Reste zu erzielen sei.

Schöpff stellte ferner fest, dass die Anwesenheit nur e i n e r negativen Gruppe — ausser der Nitrogruppe — nicht genügt, um die Labilität des Halogenatoms herbeizuführen, und er wies nach, dass die Besetzung der m-Stellung zum Halogenatom mit einer Nitrogruppe unzureichend zur Beeinflussung des Halogenatoms ist.

Eine Erklärung für die grosse Reaktionsfähigkeit der Halogenatome in o- und p-halogensubstituierten Nitrobenzolen haben Lapworth und Mills[2] zu geben versucht. Sie

1. B. 23, 3740; B. 24, 3771.
2. Proc. Chem. Soc. 14, 159; 186, 246.

nehmen an, dass sich durch Anlagerung von Wasser oder anderen Agenzien an die Nitrogruppe ein Additionsprodukt bildet, welches sich umlagert und eine Abspaltung des Halogens in Form der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure nach folgender Formel herbeiführt.



Diese Reaktion sei unmöglich, wenn das Halogenatom in m-Stellung stehe.

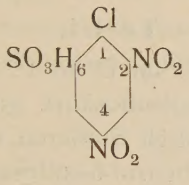
Die Beweglichkeit des Halogenatoms ist abhängig von der Zahl und Stellung der Substituenten. Je mehr negative Gruppen in den Benzolkern eintreten, desto mehr lockert sich die Halogenbindung, so dass das 1, 3, 5, 6-Trinitrochlorbenzol oder Pikrylchlorid bereits in der Kälte mit Ammoniak in Reaktion tritt und somit geradezu den Charakter eines Säurechlorides aufweist, die Umwandlung des o- und p-Chlornitrobenzols[3] sowie des 2-, 4-Dinitrochlorbenzols[4] zu den entsprechenden Amidokörpern bedarf dagegen noch der Erhitzung auf 150° und darüber.

Es erschien nun interessant, an einem bisher noch nicht näher beschriebenen, mehrfach substituierten Halogenderi-

3. D. R. P. 148749; Fr. P. 335 204.
4. J. f. pr. Ch. 1877, 425; 1868, 345.

vat des Benzols, das Verhalten des Halogens unter den verschiedensten Gesichtspunkten zu studieren.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. F. Ullmann, Berlin, versuchte ich, die 2-, 4-Dinitrochlorbenzol-6-sulfosäure[5] herzustellen.



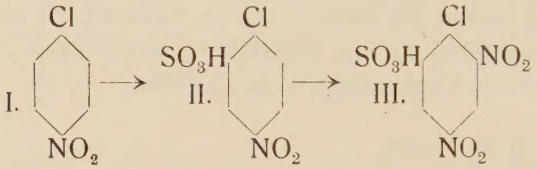

Diese Säure musste nicht nur hinsichtlich der grossen Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms interessante Umsetzungen bieten, sie stellte auch in Aussicht, ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Herstellung von Oxazin-, Thiazin- und Phenazin-Verbindungen zu werden.

5. D. R. P. 116 339.

## Theoretischer Teil.

### Teil 1.

Zur Darstellung der im D. R. P. 116339 kurz beschriebenen Dinitrochlorbenzolsulfosäure ging ich vom p-Chlornitrobenzol (I) aus. Durch Sulfieren stellte ich aus diesem Körper die 4-Nitrochlorbenzol-6-sulfosäure (II) her, die durch Einführung einer Nitrogruppe sich leicht in die 2-, 4-Dinitrochlorbenzol-6-sulfosäure (III) überführen lässt.




Die bereits von P. Fischer,[6] Ad. Claus und Chr. Mann[7] früher, jedoch ohne genauere Angaben über den Verlauf der Reaktion, hergestellte 4-Nitrochlorbenzol-6-sulfosäure, erhielt ich nach einer Reihe verschiedener, systematisch durchgeführter Versuche in grosser Reinheit und — bezüglich des Grades der Sulfierung — gutem Ergebnis.

Die Umsetzung der Chlornitrobenzolsulfosäure in die Dinitrochlorbenzolsulfosäure gelang schon nach wenigen Versuchen leicht und mit vorzüglicher Ausbeute durch Nitrierung mittels eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure.

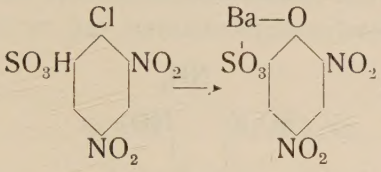
Um den Verlauf der Nitrierung verfolgen zu können, erwies sich eine Trennung der Mononitrochlorbenzolsulfosäure von der Dinitrochlorbenzolsulfosäure als notwendig.

---

6. B. 24, 3194.
7. A. 265, 88.

Auf gewöhnlichem Wege war diese Trennung infolge annähernd gleich grosser Löslichkeitsverhältnisse der beiden Säuren nicht zu bewirken. Im Bariumsalz der Dinitrophenolsulfosäure fand ich schliesslich ein vorzügliches Mittel, auf einfache und schnelle Weise mich über den Grad der Nitrierung zu unterrichten.

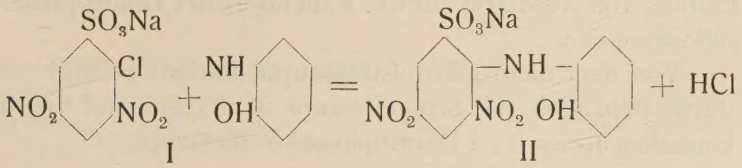
Die Dinitrochlorbenzolsulfosäure liefert beim Behandeln mit Aetzbaryt das gelbe, fast unlösliche dinitrophenolsulfosaure Barium,

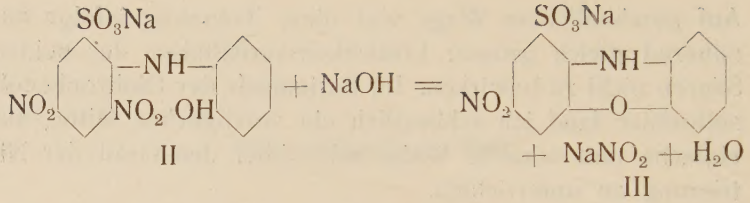


wohingegen die Chlornitrobenzolsulfosäure unter den gleichen Bedingungen nicht verändert wird und nur das relativ leicht lösliche Bariumsalz gibt.

Den Konstitutionsbeweis für die gen. Säure durch Abspaltung der Sulfogruppe und Ueberführung in das entsprechende, bekannte Chlordinitrobenzol zu erbringen, misslang. Dagegen gelang der gewünschte Nachweis durch die Bildung der Nitrophenoxazinsulfosäure bei Kondensation der Dinitrochlorbenzolsulfosäure mit o-Aminophenol und durch darauffolgende Behandlung mit Alkali.

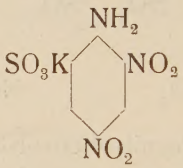
Die Umsetzung führt vom dinitrochlorbenzolsulfosauren Natrium (I) über die Oxydinitrodiphenylaminsulfosäure (II) zum nitrophenoxazinsulfosauren Natrium (III), wobei unter dem Einfluss von Alkali sich salpetrigsaures Natrium abspaltet.



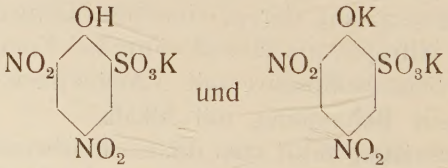



II III

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf das dinitrochlorbenzolsulfosaure Kalium erhielt ich das in schönen, gelben Prismen krystallisierende amidodinitrobenzolsulfosaure Kalium.




Alkalien führen von der Dinitrochlorbenzolsulfosäure zu zwei verschieden schwer löslichen Salzen der Dinitrophenolsulfosäure nachstehender Struktur.

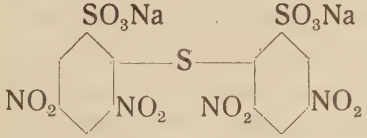



Das unlösliche Bariumsalz dieser Säure stellte ich, wie bereits bemerkt, durch Kochen der Dinitrochlorbenzolsulfosäure mit Aetzbaryt einerseits sowie andererseits unter dem Einfluss von Aetzbaryt auf das Kaliumsalz der Dinitrophenolsulfosäure dar.

Von dem dinitrophenolsulfosauren Barium gelangt man durch Behandeln mit Schwefelsäure zu der äusserst hygroskopischen freien 2-, 4-Dinitrophenol-6-sulfosäure.[8]

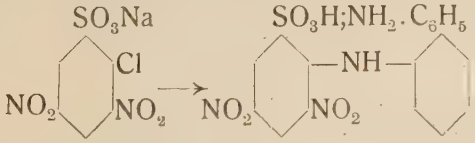
Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch überaus grosse Färbekraft aus, welche selbst bei stärksten Verdünnungen noch eine intensive Gelbfärbung bewirkt. Die freie Dinitrophenolsulfosäure hat früher unter dem Namen „Neugelb“ als Woll- und Seidenfarbstoff Verwendung gefunden. Die technische Darstellung dieser Säure erfolgte durch Nitrieren der Phenoldisulfosäure, welche unter der Abspaltung einer Sulfogruppe in die Dinitrophenolsulfosäure übergeht.

Ein weiteres Kondensationsprodukt der Dinitrochlorbenzolsulfosäure ist das tetranitrodiphenylsulfiddisulfosaure Natrium.




Diese Verbindung lässt sich nach zwei verschiedenen Methoden gewinnen: Die Einwirkung von Schwefelnatrium auf das Natriumsalz der Sulfosäure ergibt das genannte Reaktionsprodukt; sodann gelingt es, unter Benutzung der Angaben des im Besitze der Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrikation befindlichen D. R. P. 94077, das tetranitrodiphenylsulfiddisulfosaure Natrium durch Kochen des Ausgangsmaterials mit Natriumthiosulfat zu erhalten.

Durch längeres Erhitzen mit Anilin entsteht das schwerlösliche, orangegelbe Anilinsalz der Dinitrodiphenylaminsulfosäure.



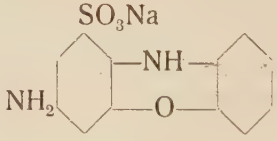

8. B. 7, 1323; D. R. P. 27271.

Mehrere Versuche, die Sulfogruppe vorstehender Verbindung abzuspalten, und dadurch zum 2,4-Dinitrodiphenylamin zu gelangen, führten zu keinem positiven Ergebnis.

Durch Kondensation der Chlordinitrobenzolsulfosäure mit o-Aminophenol, o-Aminothiophenol und o-Aminodiphenylamin wurden die entsprechenden Diphenylderivate gewonnen. Diese Diphenylaminderivate wurden in keinem Falle isoliert, sondern direkt der Einwirkung von Alkali unterworfen. Man gelangt so unter Abspaltung der zum Bindestickstoff orthoständigen Nitrogruppe zu Abkömmlingen des Phenoxazins, Phenazins und Thiodiphenylamins.

Diese einfache und elegante Darstellungsweise von Phenoxazinderivaten ist zum ersten Mal von Turpin[9] unter Benutzung von Pikrylchlorid als Ausgangsmaterial angewandt worden. F. Kehrmann[10] kondensierte als erster Pikrylchlorid mit o-Aminothiophenol und o-Aminodiphenylamin zu dem entsprechenden Thiazin- und Phenazinderivat.

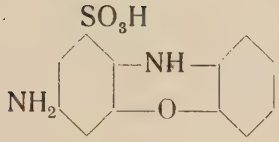
Das bereits eingangs erwähnte nitrophenoxazinsulfosaure Natrium erhält durch Kuppelung von o-Aminophenol[11] mit der 2,4-Dinitrochlorbenzolsulfosäure und darauffolgende Behandlung mit Aetznatron.



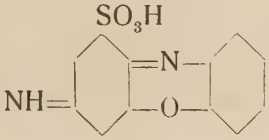

Durch Reduktion dieser Verbindung mittels Zinkpulver in Gegenwart von Chlorammonium gelangt man zur freien Aminophenoxazinsulfosäure.

---

9. Journ. Chem. Soc. 1891 I 714.
10. B. 32, 2601 u. f.
11. A. 103, 352; Kuhn, Inaug.-Diss. Zürich 1906.



Diese Säure ist anzusehen als die Leukoverbindung der Iminophenoxazinsulfosäure,* eines Farbstoffes, der durch die Oxydation des Leukokörpers mit Eisenchlorid leicht erhältlich ist.

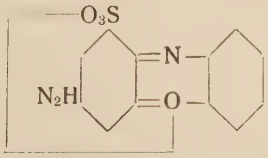


Leider erwies sich die Echtheit dieses Farbstoffes wie auch die der später dargestellten Derivate der Phenoxazinverbindung als äusserst gering.

Da die in Orthostellung zum tertiären Stickstoff befindliche Sulfogruppe den Färbecharakter dieser Verbindungen in ungünstigem Sinne zu beeinflussen scheint, versuchte ich, diese Gruppe mit Hülfe geeigneter Agenzien aus der oben erwähnten Aminophenoxazinsulfosäure abzuspalten. Trotz mehrfacher Modifikationen gelang dies nicht.

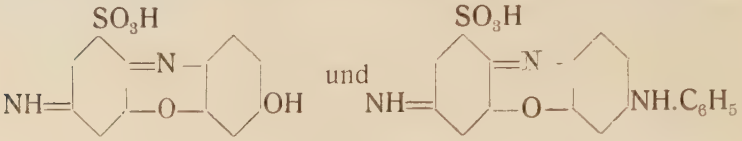
Die Phenoxazinverbindungen besitzen, analog den Thiazin- und Phenazinmolekülen, die Eigenschaft, ihre in p-

*) F. Kehrmann (A. 322, 1 u. f.) schreibt diesen Verbindungen unter Annahme orthochinoider Struktur nachstehende Konstitution zu und nennt dieselben dieser Auffassung entsprechend Azoxoniumverbindungen.



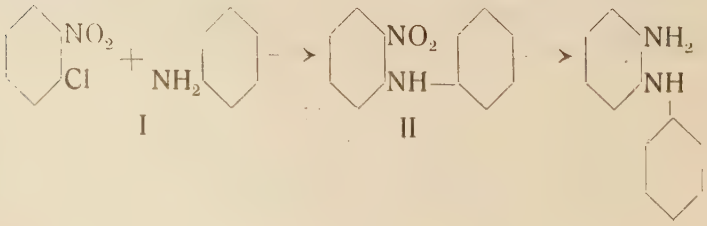
Stellung zum tertiären Stickstoffatom befindlichen Wasserstoffatome leicht und glatt gegen Hydroxyle und Aminreste auszutauschen.

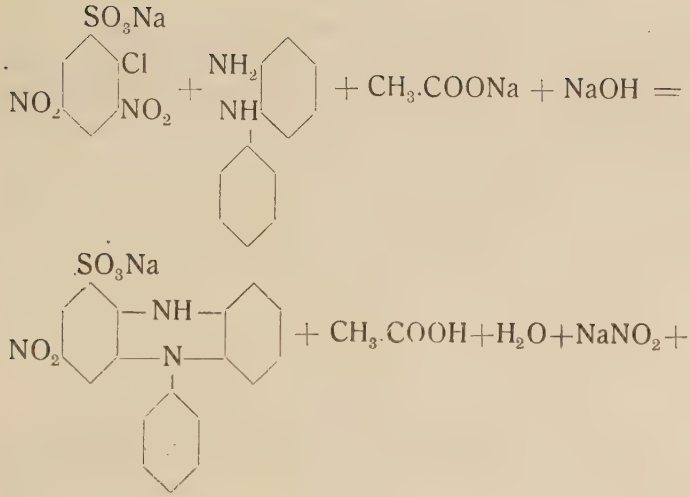
Diese Reaktionsfähigkeit der genannten Wasserstoffatome benutzte ich zur Darstellung der entsprechenden Oxy- resp. Anilidoverbindungen nachstehender Konstitutionen:



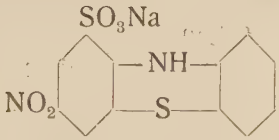

In derselben Weise, in der die Bildung der Nitrophenoxazinsulfosäure vor sich geht, entstehen aus der Dinitrochlorbenzolsulfosäure und o-Phenylendiaminen[12] Dihydrophenazinderivate.

Durch Kondensation des dinitrochlorbenzolsulfosauren Natriums mit o-Aminodiphenylamin und Ringschliessung mittels Alkali erhält man das p-nitrodihydrophenylphenazinsulfosaure Natrium. Die Darstellung des zur Umsetzung erforderlichen o-Aminodiphenylamins ist, wie aus dem experimentellen Teile hervorgeht, recht umständlich. Sie erfolgte in Anlehnung an die von F. Kehrmann aufgefundene aber nicht veröffentlichte Methode durch Kochen von o-Chlornitrobenzol (I) mit Anilin in Gegenwart von Kreide und durch Reduktion des gebildeten o-Nitrodiphenylamins (II) mit Zinnchlorür und Salzsäure:

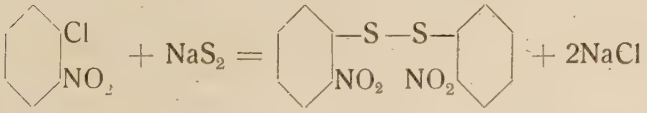





Schliesslich gelangte ich noch unter Verwendung von o-Aminothiophenol zu einem Abkömmling des Thiodiphenylamins:




Zur Darstellung des nötigen o-Aminothiophenols[13] ging ich aus vom o-Nitrochlorbenzol, das durch Einwirkung von Natriumbisulfid in das o,o'-Dinitrophenyldisulfid[14] übergeht.




12. B. 32, 2606.
13. B. 12, 2363; 13, 20, 1230; 20, 2260; 21, 3105.
14. Rec. des trav. chim. d. P.-B. 20, 399; B. 20, 1534.

Vom o,o'-Dinitrophenyldisulfid gelangte ich durch energische Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure zum o-Aminothiophenol, welches sich leicht mittels 2,4-dinitrochlorbenzolsulfosauren Natriums in das rotviolette p-nitrothiazin-o-sulfosaure Natrium überführen lässt.

---

## Teil 2.

Auf Veranlassung der Herren Prof. Dr. Nietzki und Prof. Dr. Rupe, Basel, setzte ich die oben beschriebenen von mir in Berlin begonnenen Untersuchungen über die Dinitrochlorbenzolsulfosäure im chemischen Institut der Universität Basel fort.

Im Verlauf dieser Untersuchungen glückte es mir, unter Verwendung geeigneter Agenzien eine Anzahl neuer Kondensationsprodukte zu erhalten, von denen einige bei weiterer Verarbeitung zu theoretisch nicht uninteressanten Derivaten der Dinitrochlorbenzolsulfosäure führten.

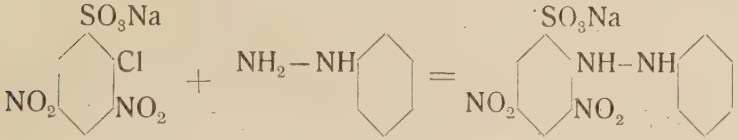
E. Fischer,[15] der Entdecker der Hydrazine, hat zuerst die Labilität des Chloratoms in mehrfach substituierten Benzolderivaten zur Darstellung von Hydrazo- bezw. Azoverbindungen benutzt. Nach ihm haben Willgerodt und Ferko[16] Phenylhydrazin mit Nitrohalogenbenzolen, die ein bewegliches Halogenatom aufwiesen, zu kuppeln gesucht.

Angeregt durch die Arbeiten der genannten Forscher setzte ich das dinitrochlorbenzolsulfosaure Natrium der Einwirkung von Phenylhydrazin aus. Zahlreiche unter den verschiedenartigsten Bedingungen durchgeführte Versuche er-

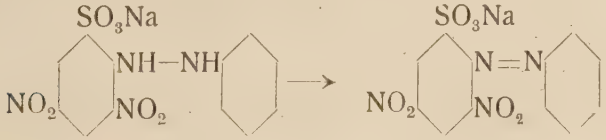
---

15. A. 190, 134; A. 199, 281.
16. J. f. pr. Ch. [2] 37, 351|52.

gaben ein an der Luft schnell oxydierendes, verschmiertes Produkt, dessen Reinigung mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft war; schliesslich gelang es mir, durch den Zusatz von überschüssigem Natriumacetat zu der kalten Lösung einerseits die Bildung von lästigem salzsauren Phenylhydrazin zu vermeiden, andererseits das nicht in Reaktion getretene, schmierenbildende Phenylhydrazin zu binden, und ein völlig schmierenfreies, schwach gelblich gefärbtes Produkt zu erhalten.

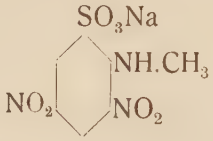


Das dinitrohydrazobenzolsulfosaure Natrium ist nicht sehr beständig. Bei längerem Stehen an der Luft, besser bei ungefähr 24-stündigem Einleiten von Luft in die wässerige oder alkoholische Lösung des Salzes, geht der Körper infolge Oxydation in die orange gefärbte Azoverbindung über. Glatt und quantitativ erfolgt diese Umsetzung, wenn man nach den Angaben von Willgerodt und Ferko[17] in eine heisse konzentrierte, alkoholische Lösung der Hydrazoverbindung in kleinen Portionen und unter Umschütteln gelbes Quecksilberoxyd trägt, bis keine Reduktion desselben mehr wahrzunehmen ist. Auch einige andere Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, Salpetersäure verwandte ich mit Erfolg zur Darstellung der Dinitroazobenzolsulfosäure.

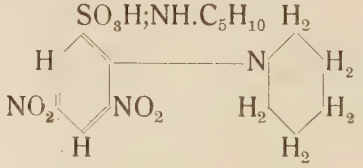


17. J. f. pr. Ch. [2] 37, 352.

Um das Verhalten der Dinitrochlorbenzolsulfosäure resp. des labilen Chloratoms derselben auch gegen aliphatisch substituiertes Ammoniak zu studieren, kondensierte ich die Säure mit Monomethylamin in Gegenwart von essigsaurem Natrium. Nach kurzem Erhitzen trat bereits Umsetzung zum monomethylamidodinitrobenzolsulfosauren Natrium ein, das beim Erkalten in schönen gelben Blättchen anschoss.




Prächtige, goldglänzende Blättchen resp. Nadeln ergab die Einwirkung von Piperidin auf die Sulfosäure. Diese Kondensation erinnert lebhaft an die in dem ersten Teil der vorliegenden Arbeit beschriebene Kuppelung der Dinitrochlorbenzolsulfosäure mit Anilin. Wie dort so treten auch hier zwei Moleküle der Base gegen ein Molekül der Säure in Reaktion. Es bildet sich das Piperidinsalz der Piperidinodinitrobenzolsulfosäure nachstehender Konstitution.



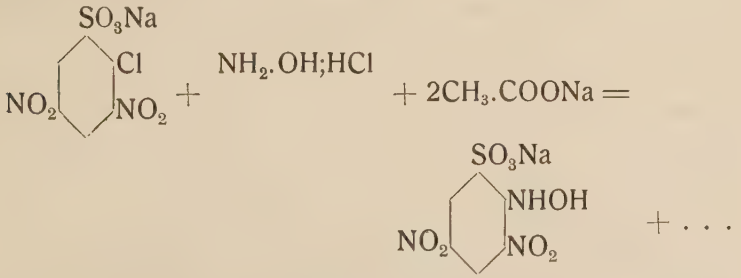

Als interessante Verbindung erwies sich das durch Behandlung mit Hydroxylamin erhaltene Derivat der Dinitrochlorbenzolsulfosäure.

Michael und Brown[18] hatten im Jahre 1887 durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Pikrylchlorid einen Körper

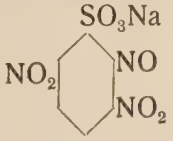
18. J. f. pr. Ch. [2] 35, 358.

gewonnen, den sie den Analysenresultaten entsprechend als Dipikrylhydroxylamin identifizierten. Nietzki und Dietschy[19] war es später gelungen, durch Kondensation von Pikrylchlorid mit salzsaurem Hydroxylamin je nach den Versuchsbedingungen das Dinitrosodinitrobenzol resp. das in gelben Nadeln krystallisierende Trinitrophenylhydroxylamin vom F. P. 174° zu erhalten. Das Trinitrophenylhydroxylamin führten die genannten Forscher durch Oxydation in das Tetranitrobenzol und dieses wiederum Nietzki in Gemeinschaft mit Hagenbach in das Tetramidobenzol über.

Die von mir bewirkte Darstellung des dem Trinitrophenylhydroxylamin entsprechenden Abkömmlings der Dinitrochlorbenzolsulfosäure ergab direkt das Hydroxylaminderivat, das in schönen braunen Nadeln anschoss, die in Wasser überaus leicht löslich sind. Die Umsetzung wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:

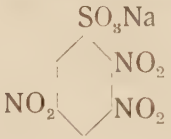



Das hydroxylamidodinitrobenzolsulfosaure Natrium führte ich unter Benutzung der Bambergerschen Oxydationsmethode[20] mittels Natriumbichromat und Schwefelsäure glatt in die orangegelbe Nitrosodinitrobenzolsulfosäure über:




19. B. 34, 57.
20. B. 27, II 1548.

Durch Behandlung der Nitrosoverbindung mit rauchender Salpetersäure gelangte ich — analog den bereits erwähnten Versuchen von Nietzki — zu dem in schönen, feinen, zitronengelben Nadeln krystallisierenden trinitrobenzolsulfosauren Natrium. Diese Verbindung bildet sich auch, wenn man das Hydroxylaminderivat mit Natriumbichromat und Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen oxydiert.




Eine Reduktion dieses Körpers zur entsprechenden Triamidobenzolsulfosäure wurde mit den verschiedensten Reduktionsmitteln versucht. Stets jedoch ergab sich ein Produkt, das bei der geringsten Berührung mit Luft zu einer intensiv rot gefärbten Flüssigkeit oxydiert wurde, aus der eine einheitliche Verbindung zu isolieren, mir nicht gelang.

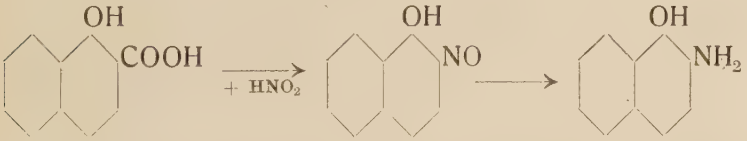
Zur Vervollständigung meiner Untersuchungen über die Dinitrochlorbenzolsulfosäure versuchte ich nunmehr, genannte Säure mit Amidonaphtolen zu kuppeln, um auf diese Weise zu einigen dem bereits beschriebenen Phenoxazin entsprechenden Naphtalinderivaten zu gelangen.

Zu diesem Zwecke stellte ich aus α-Nitroso-β-naphtol durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure nach den Angaben von Liebermann[21] das salzsaure α-Amido-β-naphtol[22] dar.

21. Ann. Ch. u. Pharm. 211, 55.

22. A. **189**, 153, **278**, 188. B. **14**, 1311, **16**, 2862, **18**, 572, **25**, 981, 30, 52.

Eigentümlicherweise erwies sich das sonst überaus labile Halogenatom in der Dinitrochlorbenzolsulfosäure dieser Verbindung gegenüber als ziemlich beständig. Mehrere unter verschiedenen Modifikationen durchgeführte Versuche ergaben durchgängig schwarze, schmierige Produkte. Den gleichen Misserfolg zeitigte die Kondensation des isomeren 2-Amido-1-naphtols mit dem Natriumsalz der Sulfosäure. Die Darstellung des Amidonaphtols[23] erfolgte aus der α-Oxynaphtoësäure, welche, wie Nietzki und Guitermann[24] gezeigt haben, unter der Einwirkung von salpetriger Säure glatt Kohlensäure abspaltet und dabei in das β-Nitroso-α-naphtol übergeht. Das Nitroso-α-naphtol lässt sich dann mit rauchender Salzsäure und Zinnchlorür leicht zu dem salzsauren β-Amido-α-naphtol reduzieren.




Das passive Verhalten der Amidonaphtole dem labilen Halogenatom der Dinitrochlorbenzolsulfosäure gegenüber scheint seine Erklärung in dem stärker ausgeprägt sauren Charakter der Naphtole im Vergleich zu den Phenolen zu finden, ferner dürfte die geringe Beständigkeit der zu inneren Oxydationen neigenden Aminonaphtole die Veranlassung zu diesem eigenartigen Verhalten sein.

Durch Kondensation von o-Phenylendiamin mit der Dinitrochlorbenzolsulfosäure gelangte ich schliesslich noch zu einem Phenazinderivat.

Das zur Umsetzung erforderliche o-Phenylendiamin[25]

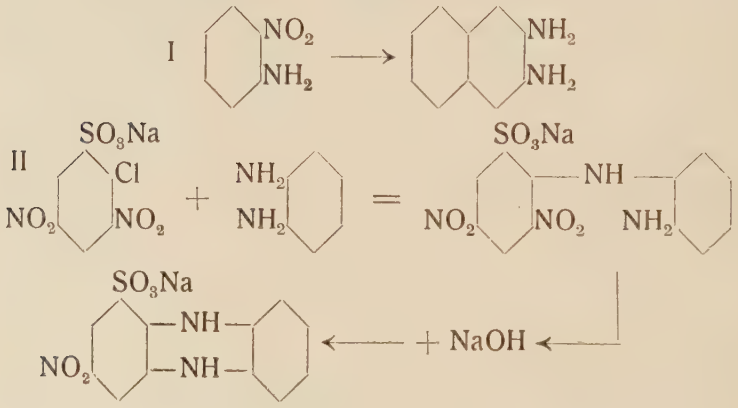
---

23. A. 183, 247; B. 14, 1796; B. 26, 1280.

24. B. 20, 1274.

25. J. f. pr. Ch. [2] 3, 143. B. 6, 123; 7, 1374; 28, 250; A. 171, 63; 173, 58; 209, 360.

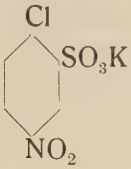
wurde aus o-Nitranilin durch Reduktion mit Zinkstaub in neutraler Lösung dargestellt. Die Kuppelung führte über die Dinitroamidodiphenylaminsulfosäure zu dem hydrophenazinnitrosulfosauren Natrium, einer in prächtigen roten Nadeln krystallisierenden Verbindung, die als die Stammsubstanz des im ersten Teile vorliegender Arbeit beschriebenen nitrohydrophenylphenazinsulfosauren Natriums anzusehen ist. Die Umsetzung veranschaulicht nachstehende Formel:



## Experimenteller Teil.

### Teil 1.

### Chlor-4-nitrobenzol-6-sulfosäure.




Ueber die Darstellung vorstehender Verbindung ist bereits mehrfach gearbeitet worden.

P. Fischer[26] sulfierte unter Druck bei 120—130° unter Verwendung eines Gemisches von einem Teil p-Chlornitrobenzol und vier Teilen rauchender Schwefelsäure. Er gelangte auf diese Weise zur freien Chlornitrobenzolsulfosäure, die er in grossen glänzenden Krystallen erhielt.

Ad. Claus und Chr. Mann[27] sulfierten durch Eintragen eines Teiles p-Chlornitrobenzol in das sechsfache Gewicht einer Schwefelsäure mit 10—12 % Anhydridgehalt und Erhitzen der Lösung auf 120—130°. Das dickflüssige Reaktionsprodukt führten sie nach dem Verdünnen mit Wasser in das Bariumsalz der Nitrochlorbenzolsulfosäure über.

Da genauere Mitteilungen über die erreichte Ausbeute sowie über den Grad der Sulfierung nicht gemacht waren, erschien es mir lohnend, durch eine Anzahl Versuche die besten Darstellungsbedingungen festzustellen.

---

26. B. 24, 3194.
27. A. 265, 88.

Versuch 1.

15,7 g p-Chlornitrobenzol wurden allmählich in 94,2 g einer 10—12 % trioxydhaltigen Schwefelsäure — dargestellt aus gleichen Teilen Monohydrat und einer rauchenden Schwefelsäure von ca. 23 % Anhydridgehalt — auf dem Wasserbade gelöst. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch im Oelbade auf 110° eingestellt. Nach zwei Stunden war die Sulfierung noch nicht beendet. Es wurde daher die Temperatur der Lösung auf 125° erhöht. Eine nach einer Stunde entnommene Probe ergab das Ende der Sulfierung.

Das kalte, dunkelbraungefärbte, dickflüssige Reaktionsprodukt wurde vorsichtig auf die fünf- bis sechsfache Menge Eis gegossen und ein dabei entstehender Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand erwies sich als unangegriffenes p-Chlornitrobenzol vom F. P. 84°. Der getrocknete Rückstand wog 4 g. Aus dem Filtrat wurde mittels kalter gesättigter Chlorkaliumlösung das Kaliumsalz der Chlornitrobenzolsulfosäure abgeschieden. Der weisse, krystallinische Niederschlag wurde abgesaugt, zur Verdrängung der Schwefelsäure mit Chlorkaliumlösung und hierauf mit wenig Wasser gewaschen.

Das bei 110° getrocknete Salz ergab eine Ausbeute von 17 g. Aus der Mutterlauge wurden durch Einengen noch 1,5 g gewonnen. Die Gesamtausbeute stellte sich demnach unter Berücksichtigung der unzersetzt gebliebenen 4 g p-Chlornitrobenzol auf 18,5 g oder 90,2 % der Theorie.

Versuch 2.

Um bezüglich der Durchführung der Sulfierung ein günstigeres Ergebnis zu erzielen, erhöhte ich bei diesem Versuch unter sonst völlig gleichen Bedingungen die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 130—140°. Die Zeitdauer der Einwirkung dehnte ich auf ca. 3 Stunden aus. Das Resultat entsprach hinsichtlich des Grades der Sulfierung dem des Versuches 1. Es wurden 4 g unverändertes p-

Chlornitrobenzol wiedergewonnen, deren F. P. bei 83,5° lag. Die Ausbeute betrug 18,8 g.

Versuch 3.

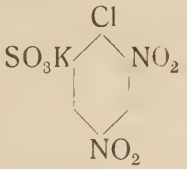
Der dritte Versuch zeitigte einen besseren Erfolg. Verwendung fand bei demselben eine Säure mit einem Gehalt von 23 % Schwefeltrioxyd.

In 94,2 g rauchender Schwefelsäure wurden 15,7 g p-Chlornitrobenzol gelöst, und die Lösung im Kolben auf ca. 110° erwärmt. Bereits nach 45 Minuten löste sich eine Probe klar in Wasser und zeigte keinen Geruch nach p-Chlornitrobenzol mehr. Die weitere Verarbeitung, die analog den ersten Versuchen durchgeführt wurde, ergab eine Ausbeute von 20 g und 3,9 g aus der Mutterlauge. Nicht sulfiert waren nur noch 1,8 g p-Chlornitrobenzol. Die Ausbeute betrug also 97,9 %. Der Versuch verlief mithin unter Berücksichtigung des nicht sulfierten Ausgangsmaterials nahezu quantitativ.

Versuch 4.

Dieser Versuch, durchgeführt mit einer starken Säure wie unter 3, jedoch bei einer Erhitzung auf nur 95—100°, ergab wesentlich schlechtere Resultate. Es blieben bei gleicher prozentualer Ausbeute 2,3 g p-Chlornitrobenzol unangegriffen. Die Dauer der Erhitzung erstreckte sich auf ungefähr $1^3/_4$ Stunden.

**Chlor-2,4-dinitrobenzol-6-sulfosaures Kalium.**




Vorstehende Verbindung erhielt ich durch Nitrierung der Mononitrochlorbenzolsulfosäure.

Das D. R. P. 116339 — betreffend ein Verfahren zur Darstellung direkt färbender Schwefelfarbstoffe — enthält bereits eine kurze Angabe zur Gewinnung der 2,4-Dinitrochlorbenzol-6-sulfosäure[28] durch Behandeln der Mononitrosulfosäure mit Nitriersäure. Da ausführliche Mitteilungen über den Verlauf der Nitrierung fehlten, legte ich auch für diese Säure die besten Darstellungsbedingungen fest.

Zur bequemen Beobachtung des Verlaufes der Reaktion erwies sich eine Bestimmung der im Reaktionsgemisch nebeneinander enthaltenen Mono- und Dinitrochlorbenzolsulfosäure als nötig. Da eine Trennung infolge der annähernd gleich grossen Löslichkeitsverhältnisse der beiden Säuren sich auf gewöhnlichem Wege nicht bewerkstelligen liess, musste ich nach einem Salze resp. nach einer Verbindung suchen, die durch ihr verschiedenes Verhalten den beiden Säuren gegenüber auf einfache Weise den Verlauf der Reaktion zu verfolgen gestattete. Als überaus geeignet zeigte sich hierzu das gelbe Bariumsalz der Dinitrophenolsulfosäure, das durch Behandeln der Dinitrochlorbenzolsulfosäure mit Aetzbaryt entsteht und praktisch unlöslich ist, wohingegen die Mononitrochlorbenzolsulfosäure mit Aetzbaryt unter gleichen Bedingungen keine Veränderung erleidet, sondern nur das verhältnismässig leicht lösliche Bariumsalz liefert.

Versuch 1.

27,5 g (1 Mol) des bei 115° getrockneten nitrochlorbenzolsulfosauren Kaliums wurden in 68,75 ccm rauchender Schwefelsäure mit 23 % Anhydridgehalt gelöst. Zu dem braungefärbten Reaktionsgemisch wurden unter Rühren allmählich durch einen Tropftrichter 38,50 ccm Nitriersäure, bestehend aus einem Gemisch von 19,25 ccm Salpetersäure vom Spec. Gew. 1,5 (3 Mol) und 19,25 ccm rauchender Schwefelsäure mit 23 % Anhydridgehalt, hinzugegeben.

28. D. R. P. Kl. 22, 116 339.

Die Temperatur der Lösung wurde durch Kühlung auf ca. 20° C. gehalten.

Um eine Oxydation der Dinitrochlorbenzolsulfosäure, die sich durch Chlorgasentwicklung bemerkbar machte, bei Behandlung mit der starken Nitriersäure zu vermeiden, wurde die dunkelbraune Lösung ohne äussere Wärmezufuhr ungefähr $1^1/_2$ Stunden mit einem an eine Turbine angeschlossenen Rührer gut gerührt, und erst hierauf die Temperatur der nach und nach heller werdenden Flüssigkeit während vier Stunden auf 90—94° erhöht. Eine grössere Temperatursteigerung erwies sich infolge merklicher Chlorgasentwicklung als schädlich.

Am folgenden Morgen wurde das nunmehr hellgelbe Reaktionsprodukt auf die sechsfache Menge Eis vorsichtig gegossen und aus der klaren Lösung mit kalter, gesättigter Chlorkaliumlösung das Kaliumsalz der Dinitrochlorbenzolsulfosäure in Form von weissen, glänzenden Schuppen abgeschieden.

Der Niederschlag wurde über Filtrierleinen abgesaugt, mit Chlorkaliumlösung und hierauf mit wenig Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Es wurden gewonnen 22,2 g und aus der Mutterlauge durch Einengen noch 3,7 g ungefähr 90-prozentiges dinitrochlorbenzolsulfosaures Salz. Die Gesamtausbeute berechnete sich daher unter Berücksichtigung des Grades der Nitrierung auf 80,9 % der Theorie.

Versuch 2.

Ein zweiter Versuch, mit denselben Mengenverhältnissen vorgenommen, wurde dahin modifiziert, dass die Zeitdauer der Erhitzung auf 6 Stunden ausgedehnt wurde. Das Resultat blieb das gleiche.

Versuch 3.

Dieser Versuch wurde unter Verwendung von 147,2 g

käuflichem, 88-prozentigem nitrochlorbenzolsulfosauren Natrium durchgeführt.

Um die Entwicklung von Chlorgas möglichst hintanzuhalten, wurde die Erwärmung nicht über 90° getrieben. Die Säure wurde als Natriumsalz mit gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen, über Filtrierleinen abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Es gelang auf diese Weise, ein Produkt mit einem Gehalt von 93 % an dinitrierter Substanz zu erhalten. Die Ausbeute stellte sich auf 123 g 93-prozentiges Salz, wozu noch aus der Mutterlauge 22 g 75-prozentiges Dinitronatriumsalz kamen.

Der Versuch lieferte demnach an dinitriertem Produkt eine Gesamtausbeute von 86,2 %.

Das Kaliumsalz der Dinitrochlorbenzolsulfosäure krystallisiert entweder in weissen, glänzenden Blättchen oder in Nadeln. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ausserordentlich leicht löslich. Schwer löslich ist es in Alkohol, unlöslich in Aether. Schwefelsäure und Salzsäure nehmen es leicht auf. In verdünntem Alkali löst es sich mit rotbrauner Farbe, die beim Kochen in gelb übergeht. Soda und Ammoniak lösen mit gelber Farbe.

Eigenartig und charakteristisch ist, wie schon in dem einleitenden Teile hervorgehoben, die Labilität des Chloratoms.

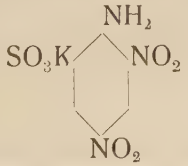
Ammoniak und Alkalien wirken schon in der Kälte unter Abspaltung und Ersatz des Halogenatoms gegen den Ammoniakrest resp. die Hydroxylgruppe. Analog verhalten sich die Amine. Die auf diese Weise gebildeten Derivate der Dinitrochlorbenzolsulfosäure sind weiter unten ausführlich besprochen.

Die Analyse des zweimal aus Wasser umkrystallisierten und bei 110° getrockneten Kaliumsalzes ergab:

0,3416 g Substanz: $K_2SO_4$ 0,0933 g.
0,3058 g Substanz: AgCl 0,1360 g.
0,2600 g Substanz: 20,4 ccm N (20,8°; 758,6 mm).
Für $C_6H_2O_7N_2SClK$:
Ber.: K 12,18; Cl 10,94; N 8,75.
Gef.: K 12,26; Cl 11,01; N 8,94.

Versuche, die Sulfogruppe des dinitrochlorbenzolsulfosauren Kaliums abzuspalten, um auf diese Weise zu dem bekannten Dinitrochlorbenzol zu gelangen und dadurch den Nachweis des Eintritts der zweiten Nitrogruppe in die o-Stellung zum Chlor zu erbringen, schlugen fehl. Dagegen fand die Annahme einer in o-Stellung zum Chlor befindlichen Nitrogruppe Bestätigung durch die Bildung des weiter unten ausführlich beschriebenen Phenoxazinderivates, das durch die Behandlung des dinitrochlorbenzolsulfosauren Natriums mit o-Aminophenol und durch Kuppelung des gebildeten Dinitrodiphenylaminderivates mit Alkali unter Abspaltung von Alkalinitrit entsteht. Die Umsetzung zu dem nitrophenoxazinsulfosauren Natrium kann nur erfolgen, wenn in dem Ausgangsmaterial die o-Stellung zum Chlor besetzt ist.

**2,4-Dinitroamidobenzol-6-sulfosaures Kalium.**




Die Bildung dieses Körpers erfolgt momentan durch Behandlung des dinitrochlorbenzolsulfosauren Kaliums mit Ammoniak. Die Umsetzung verläuft sehr glatt.

Zur Verwendung gelangte eine heiss gesättigte, wässerige Lösung von dinitrochlorbenzolsulfosaurem Kalium. Dieselbe wurde mit conc. Ammoniak im Ueberschuss versetzt.

Die anfangs gelbe Lösung schlug augenblicklich in dunkelorange um, und es schieden sich nach kurzem Kochen aus dem stark ammoniakalischen Reaktionsgemisch gelbe Nadeln aus, die, abfiltriert und mit Ammoniaklösung gewaschen, sich als chlorfrei erwiesen.

2 g Ausgangsmaterial lieferten 1,75 g dinitranilinsulfosaures Kalium, mithin eine Ausbeute von 92,1 %.

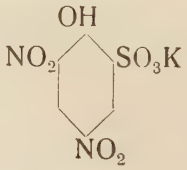
Das dinitranilinsulfosaure Kalium krystallisiert, wie schon bemerkt, in schönen, gelben Prismen oder Nadeln, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verpuffen. Es ist in Wasser wie in Säuren spielend leicht mit intensiv gelber Farbe löslich, schwer dagegen in Alkohol und unlöslich in Aether. Die Aminoverbindung ist auch unlöslich in conc. Ammoniak. Kalilauge führt unter Abspaltung von Ammoniak zum dinitrophenolsulfosauren Kalium. Verdünnte Alkalien bewirken zuerst Rot-, dann Gelbfärbung.

Die Analyse ergab:

0,2110 g Substanz: N 26,4 ccm ($20^0$; 758,3 mm).
Für $C_6H_4O_7N_3SK$:
Ber.: N 13,95.
Gef.: N 13,80.

Die Darstellung des entsprechenden Natriumsalzes der Dinitranilinsulfosäure erfolgte auf dem gleichen Wege ohne jede Schwierigkeit. Es schiesst in gelben, äusserst leicht löslichen Nadeln an, die dem oben besprochenen Kaliumsalz sich völlig analog verhalten.

**2,4-Dinitrophenol-6-sulfosaures Kalium.**




Die Substitution des Chlors in der Dinitrochlorbenzol-

sulfosäure durch die Hydroxylgruppe führt zu der entsprechenden Phenolsulfosäure.[29]

Der Austausch wird bewirkt schon durch Pottaschelösung, besser und glatter noch durch die Behandlung mit Alkalien oder Aetzbaryt.

Bei Durchführung des ersten Versuches, der mit den berechneten Mengen — also einem Molekül dinitrochlorbenzolsulfosauren Kalium und einem Molekül Aetzkali — vorgenommen wurde, beobachtete ich die Bildung zweier verschieden schwer löslichen und ungleich gefärbten Körper. Dieselben liessen sich durch fraktionierte Krystallisation trennen und erwiesen sich als das Mono- resp. Bikaliumsalz der Dinitrophenolsulfosäure.

Man kann aber auch sofort das eine oder das andere Salz rein erhalten.

Führt man zum Beispiel das chlordinitrobenzolsulfosaure Kalium mit Alkali in das entsprechende Phenolderivat über und säuert die gelbe Lösung an, so scheidet sich das Monokaliumsalz aus, während durch Hinzugeben überschüssigen Alkalis reines Bikaliumsalz gebildet wird. Die Umsetzungen verlaufen nahezu quantitativ.

Versuch 1.

4 g dinitrochlorbenzolsulfosaures Kalium (1 Mol) wurden in wenig Wasser gelöst und mit 0,7 g Aetzkali (1 Mol), die in 5 ccm Wasser aufgenommen waren, versetzt. Es trat sofort ein Farbenumschlag in dunkelorange ein. Die einige Zeit am Rückflusskühler erhitzte Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und die nunmehr gelbe Flüssigkeit stark konzentriert. Beim Erkalten schoss in hellgelb gefärbten Nadeln das Monokaliumsalz der Dinitrophenolsulfosäure an. Die Gesamtausbeute einschliesslich einer zweiten Krystallisation aus der Mutterlauge betrug 3,3 g oder 87,7 %.

Um das Salz analysenrein zu erhalten, wurde die Sub-

---

29. B. 7 1323; D. R. P. 27 271.

stanz aus heissem Wasser umkrystallisiert, aus dem es sich beim Erkalten in weissen Nadeln, die einen Stich ins gelbliche zeigten, abschied.

Das dinitrophenolsulfosaure Kalium verpufft, über freier Flamme erhitzt, heftig nach vorhergehendem Schmelzen. Es ist in heissem Wasser ausserordentlich leicht löslich, in heissem Alkohol schwer, in kaltem Alkohol und in Aether unlöslich. Ammoniak löst schwer mit intensiv gelber Farbe, verdünnte Alkalien mit orangeroter Farbe. Sodalösung nimmt das Salz mit gelber Farbe auf. Kalilauge löst zu einer orangefarbenen Flüssigkeit. Von verdünnten Säuren wird die Verbindung in fast farbloser Lösung aufgenommen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,3509 g Substanz: $K_2SO_4$ 0,0984 g.

Für $C_6H_3O_8N_2SK$:

Ber.: K 12,58.

Gef.: K 12,59.

Versuch 2.

Zu einer Lösung von 4 g (1 Mol) dinitrochlorbenzolsulfosaurem Kalium wurden 2,1 g (3 Mol) Kaliumhydroxyd gegeben. Es trat sofort ein Farbenumschlag von gelb in dunkelorange ein. Aus der durch längeres Kochen stark eingeengten Lösung schoss beim Erkalten in zitronengelben Nadeln das Bikaliumsalz der Dinitrophenolsulfosäure an.

Die Ausbeute belief sich, eingerechnet den Ertrag aus einer zweiten Krystallisation, auf insgesamt 3,8 g. Es entspricht dies 89,6 % der berechneten Menge.

Das dinitrophenolsulfosaure Kalium krystallisiert in gelben Nadeln, die in Wasser je nach der Konzentration mit gelber bis orangeroter Farbe löslich, in Alkohol und Aether dagegen unlöslich sind. Kalilauge löst schwer mit tiefgelber Farbe, desgleichen Ammoniak und Sodalösung. In Säuren löst sich das Salz zu fast farblosen Flüssigkeiten.

Eine Kaliumbestimmung ergab:

0,47125 g Substanz: $K_2SO_4$ 0,2393 g.

Für $C_6H_2O_8N_2SK_2$:

Ber.: K 22,94.

Gef.: K 22,79.

Löslichkeitsbestimmungen wurden von mir mit den beiden vorstehend beschriebenen Verbindungen, sowie für das später besprochene Bariumsalz der Dinitrophenolsulfosäure vorgenommen. Der Uebersicht halber führe ich die erhaltenen Werte an dieser Stelle an.

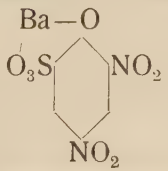
100 Teile Wasser von 19° C. lösen 4,02 Teile des Monokaliumsalzes.

100 Teile Wasser von 20° C. lösen 1,18 Teile des Bikaliumsalzes.

100 Teile Wasser von 21° C. lösen 0,036 Teile des Bariumsalzes.

Eine Darstellung des Binatriumsalzes der Dinitrophenolsulfosäure wurde unter Bedingungen, die dem Verfahren zur Herstellung des Bikaliumsalzes analog waren, durchgeführt. Das Salz krystallisiert in gelben Nadeln und entspricht in allen seinen Eigenschaften dem Bikaliumsalz.

### 2,4-Dinitrophenol-6-sulfosaures Barium.




Als überaus charakteristisch erwies sich wegen seiner Unlöslichkeit vorstehende Verbindung.

Ich stellte dieselbe in zwei verschiedenen Versuchen dar; einmal unter Verwendung des Monokaliumsalzes der

Dinitrophenolsulfosäure als Ausgangsmaterial, das andere Mal mit Hülfe des dinitrochlorbenzolsulfosauren Kaliums. Beide Verfahren verliefen quantitativ.

Versuch 1.

1 g dinitrophenolsulfosaures Kalium (1 Mol) wurde in wenig heissem Wasser gelöst, mit einer frisch hergestellten und filtrierten Lösung von 1,48 g Barythydrat (3 Mol) in Wasser versetzt und gekocht. Es bildete sich sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der während der Dauer der Abkühlung, um die Bildung von Bariumkarbonat zu vermeiden, unter Luftabschluss gehalten wurde. Das kalte Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute stellte sich auf 1,23 g.

Die Mutterlauge wurde nach dem Ausfällen des überschüssigen Barythydrates durch Einleiten von Kohlensäure in die heisse Lösung stark eingeengt. Es gelang jedoch nicht, irgendwie nennenswerte Mengen des Bariumsalzes noch zu erhalten.

Die Ausbeute entspricht demnach 98,4 % der Theorie.

Versuch 2.

Zu einer wässerigen Lösung von 4 g dinitrochlorbenzolsulfosaurem Kalium (1 Mol) wurde, analog dem Versuch 1, eine filtrierte Lösung von 5,92 g Barythydrat (3 Mol) hinzugegeben und kurze Zeit gekocht. Der nach schneller unter Luftabschluss bewirkter Abkühlung abfiltrierte, gewaschene und getrocknete Niederschlag wog 4,88 g. Es sind dies 97,8 % der berechneten Menge.

Das dinitrophenolsulfosaure Barium ist in heissem Wasser schwer, in kaltem Wasser praktisch unlöslich. Wie schon angeführt, lösen 100 Teile Wasser von 21° C. nur 0,036 Teile des Bariumsalzes.

Die weitere Untersuchung des Bariumsalzes ergab seine Unlöslichkeit in Alkohol und Aether. Auch Salzsäure (spez. Gew. 1,124) bewirkte kaum eine merkliche Lösung des

Salzes. Dagegen wurde durch Schwefelsäure die Umsetzung des Bariumsalzes in Bariumsulfat und in die freie Dinitrophenolsulfosäure herbeigeführt. Natronlauge greift das Salz nur schwer an.

Durch die Analyse des aus viel heissem Wasser umkrystallisierten Salzes fand ich Werte, die die Anwesenheit von einem Molekül Krystallwasser ergaben.

I. 0,2442 g Substanz: $BaSO_4$ 0,1343 g.
II. 0,2790 g Substanz: $BaSO_4$ 0,1547 g.

Für $C_6H_2N_2O_8S + aq$:
Ber.: Ba 32,8.
Gef.: I Ba 32,62.
Gef.: II Ba 32,40.

Wie bereits bemerkt, führt die Zersetzung des Bariumsalzes der Dinitrophenolsulfosäure mit Schwefelsäure zur freien Dinitrophenolsulfosäure.

10 g dinitrophenolsulfosaures Barium (1 Mol) wurden mit ca. 200 ccm Wasser angerührt, und zu dem heissen Gemisch im Verlauf von 2—3 Stunden 1 Mol = 46,9 ccm Normalschwefelsäure gegeben. Die Umsetzung ging nur langsam vor sich. Am nächsten Morgen wurde die tiefgelbe Lösung von dem abgeschiedenen Bariumsulfat heiss abfiltriert, der Rückstand mit heissem Wasser gut gewaschen und das Filtrat eingeengt.

Eine Abscheidung der freien Säure fand nicht statt.

Die konzentrierte Lösung, die mit fortschreitender Einengung eine braungelbe Färbung angenommen hatte, wurde schliesslich bei 110° getrocknet. Im Exsickator erstarrte die Säure nach einiger Zeit zu einer strahligen Masse.

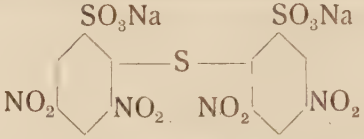
Die freie Dinitrophenolsulfosäure zeigt an der Luft eine ausserordentliche Hygroskopizität. Sie löst sich mit intensiv zitronengelber Farbe und grosser Färbekraft spielend leicht in Wasser und Alkohol.

Die Schwerlöslichkeit der Säure in Aether benutzte ich,

um dieselbe von ev. vorhandenen Spuren von Schwefelsäure zu befreien. Ich verrieb die Sulfosäure zweimal mit Aether, dekantierte die ätherische Lösung und nahm den Rückstand in wenig Wasser auf. Die wässerige Lösung brachte ich nach dem Einengen im Exsickator zur Krystallisation. Einen festen Schmelzpunkt zeigte die Säure nicht. Sie begann zwischen 55 und 60° zu schmelzen.

Die Ausbeute stellte sich auf 6,2 g oder 94,4 % der Theorie.

**Tetranitrodiphenylsulfiddisulfosaures Natrium.**




Vorstehende Verbindung erhielt ich durch Behandeln des chlordinitrobenzolsulfosauren Natriums mit Schwefelnatrium.

Versuch 1.

Eine heisse conc. Lösung von 2 g dinitrochlorbenzolsulfosaurem Natrium wurde mit 0,7 g krystallisiertem Schwefelnatrium am Rückflusskühler gekocht. Zu der dunkelbraunen, heissen Lösung fügte ich nach ungefähr 5 Minuten festes Kochsalz, erhitzte noch 2 Minuten und überliess das Gemisch dann der Abkühlung. Es krystallisierten braune Nadeln aus, die nach dem Trocknen gewogen wurden und eine Ausbeute von 1,1 g ergaben. Die Theorie verlangt 1,8 g.

Das aus Wasser umkrystallisierte Produkt zeigt glänzende braune Nadeln, die in Wasser mit gelbbrauner bis dunkelbrauner Farbe leicht löslich sind. In Alkohol ist das Salz schwer löslich, in Aether unlöslich. Alkalien lösen schwer mit brauner Farbe, die beim Verdünnen in gelb übergeht. Schwefelsäure, Essigsäure und Salzsäure lösen mit gelber

Farbe. Das Sulfid verpufft, über freier Flamme erhitzt, nach vorhergehendem Schmelzen.

Die Analyse ergab als Reaktionsprodukt die Tetranitroverbindung obiger Konstitution.

0,1376 g Substanz: $Na_2SO_4$ 0,0331 g.

Für $C_{12}H_4O_{14}N_4S_3Na_2$:
Ber.: Na 8,07.
Gef.: Na 7,79.

Versuch 2.

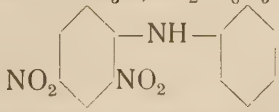
Diesen Versuch führte ich durch in Anlehnung an die von der Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrikation, Berlin, niedergelegte Vorschrift[30] zur Darstellung von Tetranitrodiphenylsulfid aus Dinitrochlorbenzol und Natriumthiosulfat.

Durch die Verwendung von Natriumthiosulfat hoffte ich, die reduzierende Wirkung von Schwefelnatrium zu vermeiden, und auf diese Weise bessere Ausbeuten zu erzielen.

Der von mir durchgeführte Versuch wurde mit 2 g dinitrochlorbenzolsulfosaurem Natrium und 1,7 g Natriumthiosulfat vorgenommen. Zu der heissen Lösung fügte ich nach ungefähr 3 Minuten festes Kochsalz und erhitzte die orangebraune Flüssigkeit noch einige Zeit am Rückflusskühler. Beim Erkalten fiel ein brauner krystallinischer Niederschlag aus. Die Ausbeute stellte sich auf 0,9 g der Tetranitroverbindung, ergab also keine besseren Resultate als die bei Anwendung von Schwefelnatrium erzielten.

**2,4-Dinitrodiphenylamin-6-sulfosaures Anilin.**

$SO_3H;NH_2.C_6H_5$




Bei der Kondensation des dinitrochlorbenzolsulfosauren

30. D. R. P. 94077.

Kaliums mit Anilin wird das Chloratom gegen den Anilinrest ausgetauscht. Die Substitution führt zu vorstehendem Diphenylaminderivat.

1 g (1 Mol) dinitrochlorbenzolsulfosaures Kalium wurde in wenig Wasser gelöst und mit 0,9 g frisch destilliertem Anilin (3 Mol) versetzt. Die zuvor farblose Lösung, die sich augenblicklich dunkelrotbraun färbte, wurde über freier Flamme im Kolben bis zur völligen Vertreibung des überschüssigen Anilins gekocht, dann in der Siedehitze filtriert und die eingeengte Lösung sich selbst überlassen.

Beim Erkalten schieden sich glänzende, orangegelbe Nadeln aus, die abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Die Ausbeute ergab 1,25 g. Es entspricht dies 92,6 % der Theorie.

Das dinitrodiphenylaminsulfosaure Anilin ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, eignet sich somit, wenn auch nicht in dem Masse, wie das Bariumsalz der Dinitrophenolsulfosäure, zur Trennung der Dinitrochlorbenzolsulfosäure von der Mononitrochlorbenzolsulfosäure, die sich unter der Einwirkung von Anilin nicht verändert.

In Alkohol löst sich das Anilinsalz mit orangegelber Farbe, in Aether sehr schwer mit gelber Farbe. Beim Kochen mit Alkalien spaltet sich Anilin aus der rotbraunen Lösung ab. Sodalösung wie Ammoniak geben mit dem Anilinsalz rotbraun gefärbte Flüssigkeiten, die beim Verdünnen mit Wasser in gelb übergehen. Von conc. Schwefelsäure wird der Körper mit gelber Farbe aufgenommen. Analog verhält sich das Salz gegen conc. und verdünnte Salzsäure. Ueber freier Flamme erhitzt, schmilzt es unter Zersetzung und verbrennt schliesslich ohne Aschenrückstand.

Die Analyse des aus Wasser umkrystallisierten und bei 110° getrockneten Salzes der Dinitrodiphenylaminsulfosäure zeigte, dass bei der Reaktion sich nicht das erwartete Kaliumsalz, sondern das Anilinsalz der Säure oben angegebener Konstitution bildet. Die Umsetzung erfordert dem-

nach auf ein Molekül dinitrochlorbenzolsulfosaures Kalium zwei Moleküle Anilin.

0,1540 g Substanz: N 17,2 ccm (22,5°; 777,6 mm).

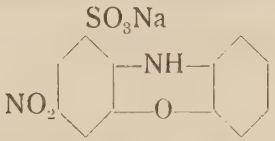
Für $C_{18}H_{16}O_7N_4S$:

Ber.: N 12,96.

Gef.: N 12,91.

Mehrere Versuche, die Sulfogruppe vorstehender Verbindung abzuspalten, waren ohne Erfolg. Konzentrierte Salzsäure wie Schwefelsäure führten bei längerer Einwirkung in der Hitze zur Verkohlung. Die Bildung von 2,4-Dinitrodiphenylamin war in keinem Falle nachzuweisen.

### 3-Nitrophenoxazin-6-sulfosaures Natrium.




Durch Kondensation der Chlordinitrobenzolsulfosäure mit o-Aminophenol erhielt ich die Oxydinitrodiphenylaminsulfosäure, deren Ueberführung in das Phenoxazinderivat mittels Alkalien unter Abspaltung von Alkalinitrit leicht zu bewirken ist.

Das zu den Versuchen nötige o-Aminophenol stellte ich in Anlehnung an das von Kuhn ausgearbeitete Verfahren dar, das der Methode von A. W. v. Hofmann,[31] der o-Nitrophenol in Gegenwart von Alkali mit Schwefelwasserstoff reduzierte, vorzuziehen ist.

Das Kuhnsche Verfahren[32] beruht auf der Einwirkung von schmelzendem Schwefelnatrium auf o-Nitrophenol nach folgender Vorschrift:

40 g ($1^1/_2$ Mol) krystallisiertes Schwefelnatrium werden

31. A. 103, 352.

32. Kuhn, Inaug.-Diss. Zürich 1906.

im Oelbad bei 125° geschmolzen und zu der Schmelze nach und nach 10 g (1 Mol) o-Nitrophenol unter kräftigem Rühren gegeben. Das rotgefärbte Reaktionsgemisch wird langsam auf 140° erwärmt und die nunmehr hellbraune Lösung mit Wasser verdünnt, filtriert und das in Lösung befindliche o-Aminophenol mit Natriumkarbonat ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, ausgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Kuhn erhielt eine Ausbeute von 78 % der Theorie.

Die von mir durchgeführten ein wenig modifizierten Versuche ergaben eine Höchstausbeute von 87,1 %.

72,1 g krystallisiertes Schwefelnatrium wurden im Kolben auf dem Oelbade gelöst und zu der Lösung 13,9 g o-Nitrophenol in feinst pulverisiertem Zustande hinzugegeben. Das Gemisch färbte sich sofort tiefrot, und das o-Nitrophenol ballte sich zu schwammigen Stücken zusammen. Bei 117° trat unter Aufschäumen lebhafte Reaktion ein, die bis zur völligen Lösung des o-Nitrophenols anhielt. Die Temperatur stieg während der Dauer der Reaktion langsam auf 122°. Nach ungefähr einer halben Stunde war die Lösung klar, und es trat ein Farbenumschlag von rot in gelbbraun ein. Die Temperatur begann nunmehr schneller zu steigen. Bei 128° war kein Geruch nach o-Nitrophenol mehr wahrzunehmen, die Reaktion also beendet. Das Reaktionsprodukt wurde auf ungefähr 300 ccm mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit zur Entfernung von Verunreinigungen filtriert und das in Lösung befindliche o-Aminophenol durch festes Natriumbikarbonat ausgefällt. Das o-Aminophenol scheidet sich in Form von weissen, perlmutterglänzenden Blättchen ab, die abfiltriert mit Wasser gewaschen und auf dem Tonteller getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 9,5 g oder 87,1 % der Theorie.

Das o-Aminophenol ist recht unbeständig. Es färbt sich schon beim Trocknen gelb und nimmt nach einigen Tagen eine bräunliche Färbung an.

Bei der Darstellung des in folgendem beschriebenen Phenoxazinderivates ist die Verwendung frisch hergestellten o-Aminophenols anzuraten. Versuche mit bereits vor längerer Zeit hergestelltem Kondensationsmaterial lieferten bei schlechteren Ausbeuten ein etwas schmieriges Produkt.

Behufs Herstellung des Phenoxazinderivates gab ich 1,17 g (1 Mol) o-Aminophenol in eine wässerige Lösung von 3 g (1 Mol) dinitrochlorbenzolsulfosaurem Natrium und fügte zur Neutralisation der frei werdenden Salzsäure 0,1 g krystallisiertes essigsaures Natrium zu dem Gemisch. Die rotbraune Flüssigkeit wurde am Rückflusskühler einige Zeit gekocht, sodann die klare, dunkelorange gefärbte Lösung, welche als erstes Kondensationsprodukt oxydinitrodiphenylaminsulfosaures Natrium enthielt, filtriert und mit 0,8 g (2 Mol) Aetznatron versetzt. Sofort trat ein Farbenumschlag in violett ein, und es schieden sich nach einigen Minuten lange, schöne, bronzeglänzende Nadeln aus, die nach dem Erkalten abgesaugt, mit wenig gesättigter Kochsalzlösung und so lange mit Wasser gewaschen wurden, bis das Filtrat farbig abzulaufen begann. Das bei 100° getrocknete Produkt wog 3,0 g. Es entspricht dies einer Ausbeute von 92,5 %.

Das nitrophenoxazinsulfosaure Natrium krystallisiert in rotbraunen, glänzenden Nadeln. 100 Teile Wasser von 21° lösen 0,396 Teile des Farbstoffes. In heissem Wasser ist er mit rotbrauner Farbe leicht löslich, in Alkohol mit orangegelber, in Aether äusserst schwer mit gelber Farbe. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird das Salz mit roter Farbe aufgenommen, von Eisessig mit orangeroter Farbe. In Alkalien löst es sich mit schöner veilchenblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in orange übergeht. Ammoniak löst blauviolett, auf Zusatz von Wasser erfolgt Farbenumschlag in braunrot und schliesslich in orange.

Durch die Analyse fand ich:

0,1990 g Substanz: $Na_2SO_4$ 0,0416 g.

0,1890 g Substanz: N 13,8 ccm (15°;750 mm).

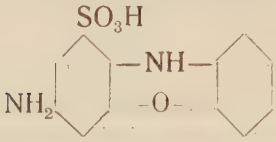
0,1806 g Substanz: $BaSO_4$ 0,1320 g.

Für $C_{12}H_7O_6N_2SNa$:

Ber.: Na 6,9; N 8,48; S 9,70.

Gef.: Na 6,7; N 8,43; S 10,02.

**3-Aminophenoxazin-6-sulfosäure.**




Die Reduktion des nitrophenoxazinsulfosauren Natriums zum entsprechenden Aminoderivat gelang glatt mit guter Ausbeute. Als Reduktionsmittel benutzte ich Zinkpulver bei Gegenwart von etwas Chlorammonium.

Auf 6 Moleküle Zinkpulver kam ein Molekül des Farbstoffes. 1 g nitrophenoxazinsulfosaures Natrium wurde am Rückflusskühler in ungefähr 60 ccm Wasser gelöst und zu der siedenden Lösung 1,2 g Zinkstaub und 0,12 g Salmiak hinzugefügt. Nach kurzem Kochen wurde das dunkelrotbraune Gemisch heller und heller, bis schliesslich völlige Entfärbung eintrat.

Das siedend heisse Reaktionsprodukt wurde nunmehr durch ein Faltenfilter direkt in conc. Salzsäure hineinfiltriert.* Sofort schied sich die Aminophenoxazinsulfosäure als ein rein weisser Niederschlag ab, der nach dem Absaugen zur Entfernung der Salzsäure gut mit Wasser ausgewaschen wurde. Die Ausbeute an trockenem Produkt belief sich auf 0,82 g gegen die von der Theorie verlangten 0,91 g.

---

*) Zur Vermeidung lästiger durch Oxydation bewirkter Rotfärbung des Reaktionsproduktes empfiehlt es sich, dem Gemisch vor dem Filtrieren einige Tropfen Bisulfitlösung hinzuzugeben. Man erhält dadurch ein völlig weisses Produkt und nahezu farbloses Filtrat

Die Aminophenoxazinsulfosäure bildet weisse Schuppen, die an der Luft eine graublaue Färbung annehmen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich und nahezu unlöslich in Salzsäure. Alkalien geben eine Lösung von brauner Farbe, aus der die freie Säure auf Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure in feinst verteiltem Zustande unverändert wieder ausfällt. Von conc. Schwefelsäure wird die Säure mit weinroter Farbe aufgenommen, die beim Erhitzen tiefblau und dann infolge Verkohlung dunkel wird. Verdünnte Schwefelsäure löst fast garnicht. In heisser 50-prozentiger Essigsäure geht der Körper in kleinen Mengen farblos in Lösung und schiesst beim Erkalten in feinen langen Nädelchen an. Ueber freier Flamme erhitzt, bläht sich die Säure unter Verkohlung auf.

Durch die Analyse wurde gefunden:
0,1051 g Substanz: $CO_2$ 0,1986 g; $H_2O$ 0,0338 g.
0,1072 g Substanz: N 9,2 ccm ($22^0$;767 mm).
0,1065 g Substanz: $BaSO_4$ 0,1015 g.

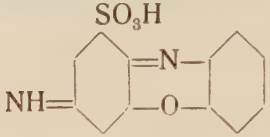
Für $C_{12}H_{10}O_4N_2S$:
Ber.: C 51,79; H 3,59; N 10,07; S 11,51.
Gef.: C 51,57; H 3,57; N 9,81; S 11,97.

Ich versuchte nunmehr, die Sulfogruppe vorstehender Verbindung abzuspalten, um auf diese Weise zum p-Aminophenoxazin zu gelangen.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich 1 g Aminophenoxazinsulfosäure mit 80-prozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die Säure ging langsam mit tiefblauer Farbe in Lösung. Nach einstündigem Erhitzen verdünnte ich mit Wasser und filtrierte das ausgeschiedene Oxydationsprodukt ab. Das schwarze, getrocknete Material wurde mit Ammoniak ausgelaugt. Es ging nur wenig in Lösung. Der Rückstand erwies sich als Zersetzungsprodukt. Auch die Aufarbeitung der ammoniakalischen, braungefärbten Lauge war ohne jeden Erfolg. Desgleichen erwies sich

rauchende Salzsäure als ungeeignet zur Abspaltung der Sulfogruppe. Nach 24-stündigem Erhitzen waren von 0,5 g der Aminophenoxazinsulfosäure noch 0,3 g unverändert. Der Rest war verkohlt.

**p-Iminophenoxazinsulfosäure.**




Phenoxazin und seine Derivate werden leicht durch Oxydationsmittel wie Brom oder Eisenchlorid zu gefärbten Phenazoxoniumverbindungen oxydiert.

Durch Oxydation der Aminophenoxazinsulfosäure mit Eisenchlorid gelangte ich zur Imidophenoxazinsulfosäure.

Versuch 1.

Ich gab 3 g Aminophenoxazinsulfosäure zu einer Lösung von 0,54 g Soda. Aus der dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit fällte ich mit etwas Salzsäure die Aminosäure in feinst verteiltem Zustande wieder aus. Zu dem Gemenge fügte ich 3,6 g einer 10-prozentigen Lösung von Eisenchlorid. Es trat augenblicklich Lösung und Farbenumschlag in tiefrot ein. Das Reduktionsprodukt wurde schnell durch ein Faltenfilter filtriert und dann der Krystallisation überlassen. Schon nach wenigen Sekunden schoss die Iminophenoxazinsulfosäure in herrlichen, bronzeglänzenden Nadeln an, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Dabei zerfielen die Krystalle zu einem rotbraun gefärbten Pulver. Die Ausbeute betrug 2,92 g, entsprach also 97,7 % der Theorie.

Versuch 2. 7 g Aminophenoxazinsulfosäure wurden mit 120 ccm 80-prozentiger Essigsäure zum Sieden erhitzt und mit 24 ccm einer 31-prozentigen Eisenchloridlösung versetzt. Die heisse tiefrote Lösung wurde sofort durch ein

Faltenfilter filtriert und dann zur Abkühlung sich selbst überlassen. Es schieden sich glänzende, bronzefarbene Nadeln ab, die, entsprechend dem Versuche 1 behandelt, eine Ausbeute von 5,6 g oder 80 % der Theorie ergaben.

Eine Anzahl weiterer unter geringen Abänderungen durchgeführter Versuche verliefen den bereits beschriebenen analog.

Die Iminophenoxazinsulfosäure bildet schöne, grünglänzende Nadeln, die beim Trocknen zu einem rotbraunen Pulver zerfallen, in Wasser sehr schwer löslich sind und sich aus 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisieren lassen. Die Säure löst sich in Alkohol mit intensiv roter Farbe; unlöslich ist sie in Aether. Mit Natronlauge tritt orangebraune Färbung auf unter Bildung eines Niederschlages, der beim Kochen in Lösung geht. In kalter conc. Salzsäure wie Essigsäure ist die Imidophenoxazinsulfosäure mit intensiv roter Farbe löslich, in conc. Schwefelsäure dagegen mit dunkelbrauner Farbe, die beim Verdünnen in weinrot übergeht.

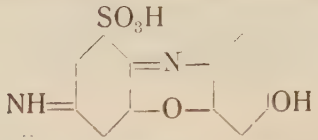
Die Analyse ergab, dass ein halbes Molekül Krystallwasser in dem Körper enthalten war.

I. 0,1223 g Substanz: N 10,7 ccm (21,5°; 761,5 mm).
II. 0,1062 g Substanz: $CO_2$ 0,1986 g; $H_2O$ 0,0330 g.
III. 0,1036 g Substanz: N 8,3 ccm (23°; 765 mm).
IV. 0,1014 g Substanz: $CO_2$ 0,1884 g; $H_2O$ 0,0308 g.

Für $C_{12}H_8O_4N_2S + {}^1/_2$ aq:

Ber.: N 9,82; C 50,52; H 3,23.
Gef.: N 9,46 (I); C 50,06 (II); H 3,45 (II).
Gef.: N 9,48 (III); C 50,60 (IV); H 3,30 (IV).

**p-Oxy-p-iminophenoxazinsulfosäure.**




Durch Behandeln von Phenoxazinfarbstoffen, deren p-Stellungen zum tertiären Stickstoffatom unsubstituiert sind, mit Alkalien resp. Aminen werden diese p-Stellungen leicht durch die Gruppen —NH.R. und — OH ersetzt.

Unter Benutzung dieser von Nietzki, Witt, Kehrmann aufgefundenen Reaktionen gelang es mir, durch Verreiben der Iminophenoxazinsulfosäure mit überschüssiger Sodalösung vorstehende Verbindung zu erhalten.

Zu 1,2 g Iminophenoxazinsulfosäure (1 Mol) wurden 1,2 g Soda (4 Mol), die in wenig Wasser gelöst waren, gegeben und gut miteinander verrieben. Das ganze Gemisch ging nach kurzer Zeit mit rotbrauner Farbe in Lösung. Allmählich wurde das Produkt dicker und konsistenter, färbte sich dabei immer dunkler und ging schliesslich in einen tiefdunkelblauen Brei über. Ich liess das Reaktionsprodukt noch ungefähr 24 Stunden stehen, löste dann in ca. 100 ccm Wasser, filtrierte die heisse Lösung und stumpfte nach dem Erkalten durch Salzsäure die überschüssig zur Verwendung gelangte Soda ab. Es schied sich ein tiefblau gefärbter Niederschlag ab. Der Rest des Farbstoffes wurde durch einige Kubikzentimeter heisser Kochsalzlösung völlig ausgesalzen. Der Rückstand wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,25 g; die Theorie verlangt 1,26 g.

Aus dem Filtrat hatten sich Spuren einer farblosen Substanz abgeschieden, die sich als Aminophenoxazinsulfosäure erwies. Auf Zusatz von Eisenchloridlösung zur sauren Flüssigkeit färbte sich das Filtrat wieder tiefrot. Es bildete sich die Iminophenoxazinsulfosäure also zurück.

Die erhaltene Oxyverbindung reinigte ich durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Kochsalzlösung.

Die p-Oxy-p-iminophenoxazinsulfosäure ist in Wasser leicht mit tiefblauer Farbe löslich, in kaltem Alkohol und in Aether nahezu unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, die beim Verdünnen in stahlblau übergeht. Ebenso verhält sich conc. Salzsäure. In 33-prozentiger Kalilauge ist die Säure in der Kälte schwer löslich, beim Kochen geht sie mit brauner Farbe in Lösung. Soda und Ammoniak führen zu violett gefärbten Flüssigkeiten. Von Eisessig wird die Oxyverbindung nur schwer mit stahlblauer Farbe aufgenommen. In Toluol und Ligroin ist die Säure unlöslich.

Die Analyse bestätigte die vermutete Zusammensetzung:

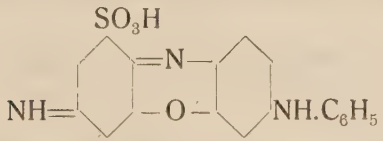
0,1460 g Substanz: N 13 ccm (19°; 732,5 mm).

Für $C_{12}H_8O_5N_2S$:

Ber.: N 9,56.

Gef.: N 9,85.

**p-Anilido-p-iminophenoxazinsulfosäure.**




Durch Behandlung der Iminophenoxazinsulfosäure mit Anilin stellte ich analog des soeben beschriebenen Oxykörpers vorstehende Verbindung dar.

1 g Iminophenoxazinsulfosäure (1 Mol) wurde kalt mit 3,5 g frisch destilliertem Anilin angerieben. Es entstand augenblicklich ein bronzeglänzender, dicker Brei. Zur völligen Durchführung der Umsetzung liess ich das Gemisch 24 Stunden stehen, verrieb es sodann zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Alkohol, in dem die p-Anilido-

p-iminophenoxazinsulfosäure sehr schwer löslich ist, und filtrierte den unlöslichen Rückstand ab. Das mit Alkohol gut ausgewaschene Produkt wog 1,15 g, gegen von der Theorie verlangte 1,30 g.

Die p-Anilido-p-iminophenoxazinsulfosäure bildet eine grüne, bronzeglänzende Krystallmasse, die in Wasser schwer löslich ist. Alkohol löst sehr schwer, Aether garnicht. Von Schwefelsäure wird die Anilidoverbindung mit stahlblauer Farbe aufgenommen. Conc. Salzsäure löst mit violettroter Farbe, die beim Verdünnen in blau übergeht. In Eisessig ist die Säure mit blauer Farbe löslich. Kalte, 33-prozentige Kalilauge löst kaum, heisse dagegen unter Abspaltung von Anilin; die dann verdünnte alkalische Lösung färbt sich weinrot. Sodalösung und Ammoniak lösen leicht zu tiefweinrot gefärbten Flüssigkeiten. In Toluol und Ligroin ist der Farbstoff unlöslich.

Die Analyse ergab:

0,2027 g Substanz: N 20 ccm ($25^0$; 768 mm).

Für $C_{18}H_{13}O_4N_3S$:
Ber.: N 11,19.
Gef.: N 11,15.

### p-Nitrophenyldihydrophenazinsulfosäure.

Analog der Darstellung der Nitrophenoxazinsulfosäure gelang es mir, durch Kondensation der Chlordinitrobenzolsulfosäure mit o-Aminodiphenylamin und durch darauffolgende Behandlung mit Alkali das entsprechende Reaktionsprodukt zu erhalten.

Das zur Kondensation nötige o-Aminodiphenylamin wurde von mir dargestellt in Anlehnung an die von F. Kehrmann aufgefundene, aber nicht veröffentlichte Methode, die auf der Einwirkung von überschüssigem Anilin auf o-Chlornitrobenzol in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat und auf der Reduktion des auf diese Weise erhaltenen

o-Nitrodiphenylamins mit Stannochlorid und Salzsäure beruht.

Diese Methode ist den in der Literatur beschriebenen Verfahren von M. Schöpff[33] und P. Fischer[34] vorzuziehen. M. Schöpff ging vom o-Nitrochlorbenzol aus, das er drei Stunden lang mit überschüssigem Anilin kochte. Die Ausbeute an o-Nitrodiphenylamin war schlecht. P. Fischer brachte die Ausbeute auf 60—70 %. Er erhielt das o-Nitrodiphenylamin durch Abspaltung der Sulfogruppe aus der m-Nitro-p-anilidobenzolsulfosäure, indem er diese Verbindung mit dem zehnfachen Gewicht konzentrierter Salzsäure im Einschlussrohr auf 130—140° erhitzte. Die Reduktion des o-Nitrodiphenylamins zum entsprechenden Aminokörper erfolgte jedesmal mit Zinnchlorür und Salzsäure.

### o-Aminodiphenylamin.

An Stelle des von Kehrmann als Neutralisationsmittel benutzten entwässerten Natriumacetats verwandte ich Kreide, die ich mit der notwendigen Menge o-Chlornitrobenzol innig verrieb.

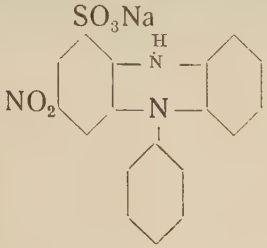
Ich erhitzte 30 g o-Chlornitrobenzol, die mit 19,5 g reinem Calciumkarbonat (2 Mol) gut gemischt waren, mit 75 g frisch destilliertem Anilin im Kolben mit weitem Steigrohr während 20 Stunden zum Sieden. Die Farbe des Gemisches ging allmählich von gelb, in braun und schliesslich in schwarzbraun über. Nach völliger Abkühlung säuerte ich das Reaktionsgemisch mit Salzsäure an und trieb den kleinen Rest des nicht in Reaktion getretenen o-Chlornitrobenzols mit Wasserdampf über. Beim Erkalten schied sich eine harte, stückige, braunschwarze Masse von o-Nitrodiphenylamin ab, die einen grünen Schimmer aufwies. Dieselbe wurde abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Der Rück-

33. B. 23, 1840.
34. B. 24, 3796.

stand wurde sodann in Alkohol gelöst, mit $3^1/_2$ g Tierkohle eine Stunde am Rückflusskühler gekocht und heiss durch ein Faltenfilter gegeben. Schon während der Abkühlung schieden sich grosse Mengen dunkler rotbrauner Nadeln aus, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden. Die Ausbeute stellte sich auf 20,3 g. Das Produkt erwies sich als ziemlich rein. Die Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 73—75° (rein 75°). Aus der Lauge wurden durch Abdestillieren des Alkohols noch zwei Krystallisationen von 15 g und 1,5 g (F. P. 70°) gewonnen. Die Gesamtausbeute ergab demnach 36,8 g o-Nitrodiphenylamin oder 90,3 % der Theorie.

Die Reduktion des o-Nitrodiphenylamins zum o-Aminodiphenylamin bewirkte ich, wie bereits bemerkt, durch Behandeln mit Zinnchlorür und conc. Salzsäure. 20 g o-Nitrodiphenylamin wurden mit 80 g Stannochlorid in wenig Alkohol gelöst, zu der warmen dunkelbraunen Flüssigkeit unter dauernder Erwärmung langsam 12,2 ccm höchst conc. Salzsäure hinzugesetzt und zum Sieden erhitzt. Die Lösung nahm nach einigen Minuten eine schwarzgrüne Färbung an. Es wurde mit wenig Wasser versetzt, der Alkohol durch Sieden über freier Flamme völlig verjagt und die Lösung der Krystallisation überlassen. Es schied sich in schönen Krystallen das Zinndoppelsalz des salzsauren Aminodiphenylamins ab. Nach dem Absaugen wurde der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure gewaschen und hierauf mit Wasser versetzt. Die Lösung wurde eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, heiss durch ein Faltenfilter vom ausgeschiedenen Zinnhydrat abfiltriert und mit rauchender Salzsäure das o-Aminodiphenylaminchlorhydrat ausgefällt. Die Ausbeute des bei 100° getrockneten Produktes stellte sich auf 16,2 g oder 78,1 % der theoretisch berechneten Menge.

**p-Nitrophenyldihydrophenazinsulfosaures Natrium.**



1,5 g (1 Mol) des auf oben beschriebene Weise dargestellten o-Aminodiphenylaminchlorhydrates löste ich in der Hitze in gleichen Teilen Wasser und Alkohol, versetzte mit 1,65 g (1 Mol) dinitrochlorbenzolsulfosaurem Natrium und kochte die rotbraune Flüssigkeit ungefähr zwei Stunden am Rückflusskühler. Das Kondensationsprodukt filtrierte ich durch ein Faltenfilter und gab zu der heissen Lösung 0,66 g in Wasser gelöstes Aetznatron. Das Gemisch färbte sich dunkler und dunkler, wurde schmutziggrün und schliesslich reinmoosgrün. Beim Erkalten ging die Farbe in stahlblau über, und es schied sich ein blauer, krystallinischer Niederschlag ab, der abfiltriert und mit Wasser solange gewaschen wurde, bis das Filtrat blau ablief. Der Rückstand wog 0,8 g. Aus der Lauge gelang es, durch Aussalzen mit Kochsalzlösung noch 1,1 g zu gewinnen. Die Gesamtausbeute entsprach also 87 % der Theorie.

Das nitrophenyldihydrophenazinsulfosaure Natrium, das zur Reinigung gelöst und mit Kochsalzlösung wieder ausgefällt war, ist in Wasser mit blauer Farbe löslich. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Konz. Schwefelsäure wie Salzsäure nehmen mit schöner moosgrüner Farbe auf, die beim Verdünnen in weinrot übergeht. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Salz beim Kochen mit braunroter Farbe. In kalter 33-prozentiger Kalilauge ist der Farbstoff schwer löslich, heisse Lauge löst mit stahlblauer Farbe. Soda löst in der Kälte schwer mit blaugrauer, in der Hitze

leichter mit stahlblauer Farbe. Ammoniak löst tiefblau. Auch Eisessig nimmt mit schöner blauer Farbe auf. In Toluol ist das Salz unlöslich.

Die Analyse ergab:

0,1457 g Substanz: N 12,6 ccm (21,5°; 771,5 mm).

Für $C_{18}H_{12}O_5N_3SNa$:

Ber.: N 10,3.

Gef.: N 10,1.

### p-Nitrothiodiphenylaminsulfosäure.

Die Darstellung vorstehender Thiazinverbindung erfolgt analog der Herstellung des früher besprochenen Oxazinfarbstoffes. Durch Vereinigung von o-Aminothiophenol mit der Chlordinitrobenzolsulfosäure gelingt es leicht, die Nitrothiodiphenylaminsulfosäure zu erhalten.

Einige Schwierigkeit bereitet nun die Darstellung des o-Aminothiophenols. A. W. v. Hofmann[35] ging aus vom Benzenylaminophenylmerkaptan, von welchem er durch Kalischmelze zum o-Aminothiophenol gelangte. Blanksma[36] vermied dieses mit dem Auftreten von übelriechenden Dämpfen verbundene Verfahren, indem er als Ausgangsmaterial das

### o,o'-Dinitrophenyldisulfid

verwandte. Diesen Körper hatte Cleve[37] als erster durch Einleiten von Jodwasserstoffsäure in eine benzolische Lösung von o-Nitrobenzolsulfosäurechlorid erhalten. Blanksma stellte das Dinitrophenyldisulfid aus o-Nitrochlorbenzol und Schwefelnatrium dar. Ueber den Verlauf dieses letzteren Verfahrens hat Kuhn[38] genauere Angaben gemacht. In Anlehnung an diese Mitteilungen führte ich die Herstellung des o,o'-Dinitrophenyldisulfids durch.

35. B. 12, 2363: B. 13, 20, 1230; Bd. 20, 2260; B. 21, 3105.
36. Rec. d. trav. chim. d. P.-B. 20, 400.
37. B. 20, 1534.
38. Inaug.-Dissert. Kuhn, Zürich 1906.

Ich löste 31,4 g o-Chlornitrobenzol (1 Mol) am Rückflusskühler in 200 ccm Alkohol und fügte zu der Lösung 34,0 g geschmolzenes Natriumbisulfid ($1^1/_4$ Mol), hergestellt aus 30 g krystallisiertem Schwefelnatrium und 4,0 g Schwefelblumen. Aus dem dunkelbraunviolett gefärbten Reaktionsgemisch schossen nach längerem Kochen (ca. $^1/_4$ Stunde) gelbe Nadeln an. Dieselben wurden nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol — zur Entfernung von nicht zersetztem o-Chlornitrobenzol — und hierauf mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 16,1 g. Durch Einleiten von Luft schieden sich infolge von Oxydation im Laufe von 24 Stunden noch 1,9 g des Bisulfides aus. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise gewonnenen Materials lag zwischen 190° und 191,5°. Das aus Toluol umkrystallisierte Produkt zeigte den verlangten F. P. 195°. Die Gesamtausbeute entsprach 58,4 % der theoretisch berechneten Menge.

Die Reduktion des Dinitrophenyldisulfids zum o-Aminothiophenol bewirkte ich durch Behandeln des Dinitrokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Versuch 1.

18,03 g (8 Mol) Stannochlorid löste ich in 20 ccm Alkohol, erwärmte die Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Zu der milchig getrübten Flüssigkeit gab ich 3,08 g (1 Mol) Dinitrophenyldisulfid. Unter lebhaftem Aufschäumen trat sofort Reaktion ein. Nach Beendigung derselben fügte ich 15,19 g rauch. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) (16 Mol) zu dem Reaktionsprodukt. Das Gemisch wurde für kurze Zeit klar, um sodann einen gelben Niederschlag von Schwefelzinn abzuscheiden. Durch Eintragen von 15 ccm Salzsäure trat wieder Lösung ein. Die einige Zeit zum Sieden erhitzte Flüssigkeit verdünnte ich mit Wasser auf ungefähr 500 ccm und leitete Schwefelwasserstoff in die heisse Lösung bis zur völligen Abscheidung des Schwefelzinns. Der orangegelbe Niederschlag wurde abgesaugt und

mit Wasser gewaschen. Das Filtrat engte ich unter Einleiten von Kohlensäure über freier Flamme schnell ein. Bei sehr weitgehender Konzentration schieden sich aus der stark salzsauren, eiskalten Lösung rein weisse Krystalle von o-Aminothiophenolchlorhydrat aus. Dieselben wogen nach dem Trocknen 1,5 g. Es entspricht dies 61,5 % der Theorie.

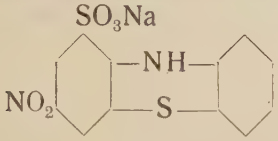
Versuch 2.

Zu einer Lösung von 36,06 g Zinnchlorür in 20 ccm Alkohol wurden 6,16 g Dinitrophenyldisulfid gegeben. Unter Aufschäumen trat beim Erwärmen auf dem Wasserbade Reaktion ein. Nach Beendigung derselben wurden zu dem heissen Gemisch 65 ccm rauch. Salzsäure getan und die klare Lösung stark eingeengt. Beim Erkalten fielen in gelben Krystallen 5,9 g eines Zinndoppelsalzes des o-Aminothiophenols aus. Durch weitere Konzentration gelang es, noch 1,8 g des Zinndoppelsalzes zu gewinnen.

Hiervon wurden 5 g in heissem Wasser gelöst, angesäuert mit Salzsäure, heiss filtriert und in der Hitze das Zinn als Schwefelzinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff völlig ausgefällt. Das Filtrat wurde sehr weit eingeengt und aus der stark salzsauren, gelbbraunen Lösung 2,2 g o-Aminothiophenolchlorhydrat gewonnen. Die Umrechnung auf die gewonnenen 7,7 g des Zinndoppelsalzes erhöhte die Ausbeute auf 3,39 g.

Durch Ausfällen des Zinns aus der stark verdünnten Mutterlauge mittels Schwefelwasserstoff gelang es mir, noch 0,05 g an salzsaurem Salz aus der sehr konzentrierten Lösung zu erhalten. Die Gesamtausbeute stellte sich somit auf 3,44 g o-Aminothiophenolchlorhydrat. Es entspricht dies 61 % der Theorie.

### 3-Nitrothiazinsulfosaures Natrium.




Die Kondensation der Dinitrochlorbenzolsulfosäure mit o-Aminothiophenol und die darauffolgende Kuppelung unter der Einwirkung von Alkali zu vorstehender Verbindung geht überaus glatt und mit zufriedenstellender Ausbeute vor sich.

Ich versetzte 1,52 g (1 Mol) dinitrochlorbenzolsulfosaures Natrium mit 3 g essigsaurem Natrium, löste in 40 ccm Wasser und gab zu dieser Lösung 0,8 g o-Aminothiophenolchlorhydrat. Die dunkelrotbraune Lösung kochte ich am Rückflusskühler, filtrierte heiss und fügte zu der heissen Lösung 0,6 g Natriumhydroxyd. Sofort trat Farbenumschlag in violett ein, und nach einigen Minuten fielen aus der siedenden Flüssigkeit glänzende, lange Nadeln von nitrothiazinsulfosaurem Natrium aus. Das Salz wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Kochsalzlösung und solange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farbig abzulaufen begann. Die Ausbeute an trocknem Produkt belief sich auf 1,58 g gegen die von der Theorie verlangten 1,73 g, mithin 91,3 %.

Das nitrothiazinsulfosaure Natrium krystallisiert in glänzenden, braunviolett gefärbten Nadeln, die beim Trocknen in ein braunes Pulver zerfallen. Die Thiazinverbindung ist in heissem Wasser mit brauner Farbe leicht löslich, desgl. in Alkohol. In Aether ist das Salz unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe, analog verhält sich konz. Salzsäure. In 33-prozentiger Kalilauge löst sich der Körper mit blauer Farbe. Sodalösung wird durch das Salz braun gefärbt. Die gleiche Färbung ruft die Einwirkung von Ammoniak auf das nitrothiazinsulfosaure Natrium hervor.

Die Analyse des aus Wasser umkrystallisierten und bei 110° getrockneten Salzes ergab:

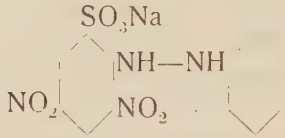
0,1435 g Substanz: N 10,0 ccm (25°; 767 mm).
0,1972 g Substanz: $Na_2SO_4$ 0,0382 g.

Für $C_{12}H_7O_5N_2S_2Na$:
Ber.: N 7,73; Na 6,64.
Gef.: N 7,84; Na 6,44.

---

## Teil 2.

### Dinitrohydrazobenzolsulfosaures Natrium.




Das dinitrohydrazobenzolsulfosaure Natrium entsteht unter der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Dinitrochlorbenzolsulfosäure.

Bei allen Versuchen zur Darstellung der Hydrazoverbindung erwies sich das durch die frei werdende Salzsäure gebildete salzsaure Phenylhydrazin als überaus lästig, auch trat infolge Oxydation des nicht in Reaktion getretenen Hydrazins unangenehme Schmierenbildung auf. Nach vielfach vorgenommenen Herstellungsmodifikationen fand ich schliesslich, dass die gesuchte Verbindung sich glatt bildet, wenn man die Dinitrochlorbenzolsulfosäure und Phenylhydrazin in der Kälte bei Gegenwart von Natriumacetat auf einander wirken lässt. Die einzelnen Versuche lieferten nachstehende Resultate.

Im Versuch I gab ich zu einer siedenden, wässerigen Lösung von 2 g Dinitrosalz 2 Mol. Phenylhydrazin. Es trat augenblicklich Farbenumschlag in dunkelrotbraun ein

und nach kurzem Kochen fiel ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Erkalten bereits beim Absaugen oxydierte und völlig verschmierte.

Versuch II nahm ich in alkoholischer Lösung vor. Die Flüssigkeit war infolge der Schwerlöslichkeit des Ausgangsmateriales in Alkohol sehr verdünnt. Auf 1 Mol. des Natriumsalzes verwandte ich wiederum 2 Mol. Phenylhydrazin zur Bindung der bei der Reaktion entstehenden Salzsäure.

Wie oben erfolgte auch hier momentane Umsetzung; ich musste jedoch infolge der geringen Konzentration das Reaktionsgemisch stark einengen, wobei infolge der längeren Erwärmung eine Verschmierung der empfindlichen Hydrazoverbindung eintrat.

Den nächsten Versuch führte ich unter Verwendung gleicher Teile Wasser und Alkohol als Lösungsmittel durch; erzielte jedoch keinen besseren Erfolg. Auch die Benutzung von alkoholischem wie reinem Pyridin als Lösungsmittel zeitigte keine günstigeren Resultate.

In der Erwägung, dass die Erwärmung möglicherweise die Umsetzung in ungünstigem Sinne beeinflussen könne, ging ich dazu über, kalte Lösungen zu verwenden. Es geschah dies mit ungleich grösserem Erfolg. Zu einer kalten alkoholisch-wässerigen Lösung von Dinitrosalz gab ich 2 Mol. Phenylhydrazin, schloss den Kolben mit einem Stopfen und überliess das rotbraune Gemisch sich selbst. Nach längerem Stehen wurde die Flüssigkeit trübe, und es schied sich die Hydrazoverbindung in gelber, körniger Struktur ab. Den Niederschlag, der nach dem Absaugen oberflächlich zu oxydieren begann, wusch ich gut mit Alkohol und trocknete im Vakuumexsikkator. Aus Alkohol umkrystallisiert schoss die Hydrazoverbindung in feinen gelben Nädelchen an.

Da auch bei diesem Versuch immer noch Neigung zu Schmierenbildung zu Tage trat und infolgedessen die Ausbeute ungünstig beeinflusst wurde, gab ich an Stelle des

zweiten Mols Phenylhydrazin Natriumacetat zur Bindung der Salzsäure zu der Lösung. Zur Verwendung gelangte je ein Mol. Dinitrosalz, Phenylhydrazin und essigsaures Natrium. Es gelang auf diese Weise, sofort ein völlig schmierenfreies, in feinen gelben Nadeln krystallisierendes Produkt zu erhalten. 3,04 g Ausgangsmaterial lieferten eine Gesamtausbeute von 2,95 g oder 78,4 % der theoretisch berechneten Menge.

Wie bereits bemerkt, hat das dinitrohydrazobenzolsulfosaure Natrium die Neigung, in die bezgl. Azoverbindung überzugehen. Sie nimmt infolgedessen bei längerem Stehen an der Luft die orangegelbe Farbe dieser Verbindung an. In Wasser ist das Salz mit gelber Farbe löslich, desgl. in Alkohol; Aether, Benzol, Ligroin wie andere organ. Lösungsmittel verhalten sich indifferent gegen die Hydrazoverbindung. Konzentrierte Alkalien lösen schwer mit brauner Farbe, die beim Verdünnen in gelb übergeht. Von Säuren wird der Körper ebenfalls mit brauner Farbe aufgenommen, die auf Zusatz von Wasser in gelb umschlägt.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

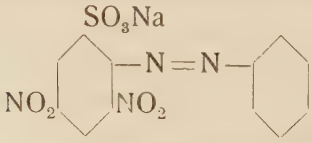
0,1436 g Substanz: N 18,8 ccm (19°; 739 mm).

Für $C_{12}H_9O_7N_4SNa$:

Ber.: N 14,89.

Gef.: N 14,75.

**Dinitroazobenzolsulfosaures Natrium.**




Vorstehende Verbindung versuchte ich, auf den verschiedensten Wegen durch Oxydation aus dem oben beschriebenen Hydrazokörper darzustellen.

Am besten und quantitativ gelingt die Darstellung — wie schon im einleitenden Teile dieser Arbeit hervorgehoben — durch Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in die heisse alkoholische Lösung der Hydrazoverbindung.

Unter den übrigen mit Erfolg angewandten Oxydationsmitteln seien genannt: Eisenchlorid, Salpetersäure sowie Luft, die ich während 24 Stunden in die kalte alkoholische Lösung leitete.

Als nicht geeignet zur Oxydation erwiesen sich Wasserstoffsuperoxyd in neutraler wie alkoholischer Lösung sowie alkoholische Kupferacetatlösung. In beiden Fällen trat Schmierenbildung ein. Die Umsetzung mit gelbem Quecksilberoxyd erfolgt unter folgenden Bedingungen:

In die heisse, konzentrierte, alkoholische Lösung der Hydrazoverbindung werden solange unter Umschütteln kleine Portionen gelben Quecksilberoxyds eingetragen, bis keine Reduktion desselben zu Quecksilberoxydul resp. Quecksilber mehr wahrzunehmen ist. Die heisse Lösung wird sodann durch ein Faltenfilter filtriert, worauf aus dem braunen Filtrat beim Erkalten die Azoverbindung in feinen, orangegefärbten Nädelchen anschiesst. 3 g der Hydrazoverbindung lieferten 2,4 g dinitroazobenzolsulfosaures Natrium. Mithin 80,0% der Theorie.

Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol mit gelber Farbe schwerer löslich. Organische Lösungsmittel vermögen die Azoverbindung nicht aufzunehmen. Alkalien lösen schwer mit roter Farbe, die beim Verdünnen in gelb übergeht; Säuren leichter zu gelben Flüssigkeiten.

Die Analyse ergab:

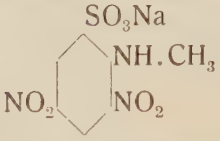
0,1387 g Substanz: N 18,2 ccm ($18^0$; 742 mm).

Für $C_{12}H_7O_7N_4SNa$:

Ber.: N 14,97.

Gef.: N 14,79.

**Monomethylamidodinitrobenzolsulfosaures Natrium.**




Kondensiert man salzsaures Methylamin mit dem Natriumsalz der Dinitrochlorbenzolsulfosäure in Gegenwart von Natriumcetat, so entsteht das methylamidodinitrobenzolsulfosaure Natrium. Der Ersatz des Chlors durch den Methylaminrest geschieht quantitativ.

Man löst das Dinitronatriumsalz in wenig heissem Wasser auf, versetzt mit Natriumacetat und der berechneten Menge in Wasser gelöstem salzsauren Hydroxylamin. Nach kurzem Kochen färbt sich die Lösung intensiv gelb. Beim Erkalten scheidet sich aus der Flüssigkeit in schönen, gelben Blättchen das Natriumsalz der Methylamidodinitrobenzolsulfosäure ab. Zur Verwendung gelangten 3,04 g (1 Mol) Ausgangsmaterial, 0,67 g (1 Mol) salzsaures Methylamin und 2 Mol. (2,72 g) krystallisiertes Natriumacetat. Die Ausbeute ergab 2,8 g oder 93,3 % der Theorie.

Das Natriumsalz bildet zitronengelbe Blättchen, die sich äusserst leicht in Wasser wie auch in Säuren mit tiefgelber Farbe lösen. In Alkohol ist der Körper schwer, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Alkalien nehmen in der Kälte schwer, in der Wärme leichter mit dunkelrotbrauner Farbe auf, die beim Verdünnen in rotorange übergeht. Soda und Ammoniak lösen in der Kälte gelb, in der Hitze rotbraun. Auf dem Platinblech verpufft die Methylamidoverbindung beim Erhitzen.

Die Analyse lieferte:

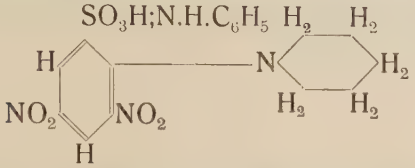
0,1318 g Substanz: N 16,9 ccm (20°; 740,5 mm).

Für $C_7H_6O_7N_3SNa$:

Ber.: N 14,05.

Gef.: N 14,28.

**Piperidinodinitrobenzolsulfosaures Piperidin.**




Auch gegen Basen wie Piperidin reagiert das labile Halogenatom der Dinitrochlorbenzolsulfosäure. Durch Substitution des Chlors durch den Piperidinrest gelangt man zu dem entsprechenden Piperidinderivat vorstehender Konstitution.

Zu einer heissen Lösung von 3,04 g (1 Mol.) Dinitrosalz fügte ich 2 Mol. (1,70 g) Piperidin und gab zur Neutralisation der sich bildenden Salzsäure essigsaures Natrium zu dem Gemisch. Es trat sofort Farbenumschlag ein. Die rote Flüssigkeit erwärmte ich ungefähr $^1/_4$ Stunde am Rückflusskühler. Aus der erkalteten Lösung schossen prächtige, goldglänzende Blättchen an, die — nach dem Trocknen — eine Ausbeute von 3,6 g oder 86,5 $^0/_0$ der Theorie ergaben.

Zur Analyse wurde das Salz wiederholt aus Wasser umkrystallisiert, aus dem es in schönen, rotbraunen Prismen ausfiel. Die Analyse ergab, dass entsprechend der Kondensation mit Anilin zwei Moleküle Piperidin in Reaktion getreten waren. Es hatte sich gebildet das Piperidinsalz der Piperidinodinitrobenzolsulfosäure.

Der Körper löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser. Alkohol nimmt wenig auf, Aether gar nicht, desgl. Benzol, Ligroin, Aceton. In verdünnten wie conc. Alkalien geht das Salz mit roter Farbe in Lösung, aus welcher beim Kochen Piperidin frei wird. Ammoniak und Soda lösen schwer mit tiefgelber Farbe. Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Essigsäure geben gelbgefärbte Flüssigkeiten. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt die Piperidinverbindung zuerst und verpufft dann bei stärkerem Erhitzen heftig.

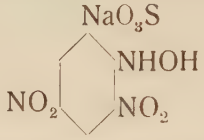
0,1315 g Substanz: N 16,05 ccm (18,5°; 743,5 mm).

Für $C_{16}H_{24}O_7N_4S$:

Ber.: N 13,46.

Gef.: N 13,73.

**Hydroxylaminodinitrobenzolsulfosaures Natrium.**



Durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Dinitrochlorbenzolsulfosäure in Gegenwart von Natriumacetat gelangt man zu dem oxamidodinitrobenzolsulfosauren Natrium.

Zu einer Lösung von 10 g dinitrochlorbenzolsulfosaurem Natrium (1 Mol) fügte ich 2,27 g (1 Mol) salzsaures Hydroxylamin und gab allmählich zu der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit 8,5 g (2 Mol) Natriumacetat. Es bildete sich in dem Masse, wie essigsaures Natrium in das Gemisch getan wurde, freies Hydroxylamin, und dieses reagierte unter Aufschäumen mit dem Halogenatom der Sulfosäure. Dabei ging die Farbe der Mischung in dunkelrotbraun über. Sobald die ganze Menge Acetat hinzugefügt war, erwärmte ich das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und engte sodann stark ein. Beim Erkalten schoss in braunen Nadeln das Hydroxylaminderivat der Sulfosäure an. Der mit Wasser und Alkohol gewaschene Niederschlag wog 6,2 g oder 62,6 % der Theorie. Das aus wässerigem Alkohol umkrystallisierte, völlig chlorfreie Produkt reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung wie Fehlingsche Lösung. In Wasser ist das Salz spielend leicht löslich; schwer löslich ist es in Alkohol, unlöslich in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Von Säuren wird das Hydroxylaminderivat mit gelber Farbe

aufgenommen; Alkalien, Soda, Ammoniak, in denen es nur schwer löslich ist, geben rotbraune Flüssigkeiten. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft das Salz heftig, ohne zu schmelzen.

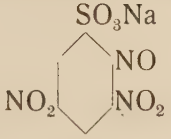
Durch Analyse fand ich:

I. 0,1280 g Substanz: N 16,3 ccm (19,5°; 741 mm).
II. 0,1338 g Substanz: N 16,8 ccm (19,5°; 742 mm).
III. 0,1578 g Substanz: $CO_2$ 0,1409 g; $H_2O$ 0,0260 g.
IV. 0,1829 g Substanz: $CO_2$ 0,1674 g; $H_2O$ 0,0248 g.

Für $C_6H_4O_8N_3NaS$:

Ber.: N 13,96; C 23,93; H 1,33.
I III IV
Gef.: N 14,23; C 24,32; H 1,66.
II IV III
Gef.: N 14,05; C 24,35; H 1,50.

**Nitrosodinitrobenzolsulfosaures Natrium.**




Vorstehende Verbindung erhielt ich durch Oxydation der Oxamidodinitrobenzolsulfosäure mittels Natriumbichromat uns Schwefelsäure gemäss den von Bamberger[39] gegebenen Vorschriften.

3,62 g des Hydroxylaminderivates (1 Mol) werden in möglichst wenig Wasser gelöst und in die eiskalte Lösung 1,58 g 98-prozentige Schwefelsäure gegeben. Zu dem Gemisch fügt man eine conc. wässerige Lösung von 1,19 g Natriumbichromat. Es macht sich durch Gasentwicklung Reaktion bemerkbar und nach längerem Stehen schiesst aus der tiefbraungefärbten Lösung in feinen, orangegefärbten Nadeln ein fester Körper an. Durch Hinzufügen von einigen

39. B. 27, II, 1548.

Kubikzentimetern gesättigter Kochsalzlösung wird die Fällung vollständig. Das abfiltrierte, mit wenig Wasser und Alkohol gewaschene Produkt wog 2,3 g. Es entspricht dies 63,5 % der theoretisch berechneten Menge.

Die orangegefärbte Nitrosoverbindung ist in Wasser spielend leicht mit gelber Farbe löslich; ebenso verhält sich das Salz gegen Säuren. Alkohol löst schwer, Aether, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff gar nicht. Alkalien nehmen mit roter Farbe auf, desgl. Soda. Ammoniak löst zu einer gelbbraun gefärbten Flüssigkeit. Vor dem Bunsenbrenner erhitzt, verpufft der Körper heftig.

Die Analyse des aus wässerigem Alkohol umkrystallisierten Salzes ergab:

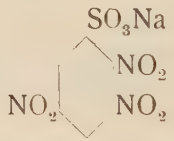
0,1374 g Substanz: N 16,7 ccm (17°; 747 mm).

Für $C_6H_2O_8N_3SNa$:

Ber.: N 13,87.

Gef.: N 14,05.

**Trinitrobenzolsulfosaures Natrium.**




Durch Oxydation der Nitrosodinitroverbindung mit Salpetersäure gelangt man zu dem entsprechenden Trinitrokörper.

Zu 3 g des Nitrososalzes gab ich ungefähr 3 Mol Salpetersäure (1,50) und erhitzte die Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Die zuerst gelbbraune Flüssigkeit wurde heller und heller und nahm schliesslich tiefgelbe Färbung an. Aus der kalten mit Wasser verdünnten Lösung gelang es, auf Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung einen reinen, zitronengelben Niederschlag zu erhalten. Das

Gewicht desselben ergab nach dem Trocknen eine Ausbeute von 1,8 g oder 56,9 % der Theorie.

Auch aus dem Hydroxylaminderivat gelang es, die Trinitroverbindung zu erhalten. Ich versetzte zu diesem Zwecke eine wässerige Lösung des Oxyamidosalzes mit der berechneten Menge Natriumbichromat und Schwefelsäure. Das Gemisch erwärmt sich dabei, und es findet in der Wärme direkte Oxydation der Oxamidogruppe zur Nitrogruppe statt. Nach dem Erkalten fiel auf Zusatz von Kochsalzlösung in schönen, zitronengelben Nadeln die Trinitrobenzolsulfosäure aus. Die Ausbeute entsprach der des ersten Versuches, aus 3 g wurden 1,9 g gewonnen.

Die Reinigung des trinitrobenzolsulfosauren Natriums erfolgte durch Umkrystallisieren aus Wasser, in dem das Salz mit intensiv gelber Farbe sich sehr leicht löst. In Alkohol ist es schwer löslich, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Säuren nehmen mit intensiv gelber Farbe auf, Alkalien mit braunroter, die beim Verdünnen in gelb übergeht. Soda und Ammoniak geben mit der Trinitroverbindung gelbe Flüssigkeiten. Stark erhitzt zerfällt der Körper explosionsartig.

Die Analyse ergab:

0,1179 g Substanz: N 13,5 ccm (17,5°; 744 mm).

Für $C_6H_2O_9N_3SNa$:

Ber.: N 13,33.

Gef.: N 13,03.

Zur Ueberführung der Trinitroverbindung in die entsprechende Triamidoverbindung führte ich eine grosse Anzahl Reduktionsversuche durch. Das erhaltene Reduktionsprodukt erwies sich jedoch in sämtlichen Fällen als derart unbeständig, dass eine Isolierung desselben sich nicht bewerkstelligen liess. Als Reduktionsmittel verwandte ich nach einander Zinkstaub in neutraler Lösung, in Gegenwart von Chlorammonium und in alkalischer Lösung. Wohl trat bei diesen Versuchen wie bei der Reduktion mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure sichtbare Reaktion ein,

aber schon beim Filtrieren resp. auch nur kurzem Stehenlassen färbte sich das Reaktionsgemisch tiefrot. Aus der gefärbten Lösung irgend einen Körper zu isolieren, gelang infolge schneller Verschmierung nicht. Den gleichen Misserfolg zeitigten Reduktionsversuche, die ich in Gegenwart von Essigsäureanhydrid vornahm, durch dessen Verwendung ich zu einem Acetylderivat der Triamidobenzolsulfosäure zu gelangen hoffte.

Die Umwandlung des von mir dargestellten, im ersten Teil der vorliegenden Arbeit eingehend beschriebenen Amido-2,4-dinitrobenzol-6-sulfosauren Natriums in die Triamidobenzolsulfosäure bereitete grosse Schwierigkeiten, so dass auch in diesem Falle die Isolierung des Reduktionsproduktes nicht gelang.

### α-Amido-β-naphtol.
### β-Amido-α-naphtol.

Analog der von mir im ersten Teile dieser Arbeit durchgeführten Kondensation der Dinitrochlorbenzolsulfosäure mit o-Aminophenol und Alkali zum Phenoxazinderivat hoffte ich, durch Kupplung mit o-Aminonaphtolen und Alkali zu den entsprechenden Naphtalinabkömmlingen zu gelangen.

Unter den zahlreichen in der Literatur angegebenen Methoden zur Gewinnung des α-Amido-β-naphtols[40] wählte ich die von Liebermann und Jacobsen[41] veröffentlichte, die auf der Reduktion des α-Nitroso-β-naphtols mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure beruht.

12 g feinst verteiltes α-Nitroso-β-naphtol wurden in 36 g rauchender Salzsäure aufgeschwämmt und unter Wasserkühlung mit 124 ccm einer 2 Mol pro Liter haltenden Zinnchlorürlösung allmählich versetzt. Das Gemisch entfärbt sich

---

40. A. 189, 153; 278, 188; B. 14, 1311; 16, 2862; 18, 572; 25, 981 30, 52.

41. A. 211, 55.

und es entsteht das Zinndoppelsalz des α-Amido-β-naphtols. Nach einstündigem Stehen wurde filtriert, der Niederschlag mit siedendem Wasser aufgeschlemmt und das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse Lösung gefällt. Die völlig zinnfreie Lösung wurde im Schwefelwasserstoffstrom im offenen Kolben schnell eingedampft und die konzentrierte, stark salzsaure Lösung von abgeschiedenen, violetten Oxydationsprodukten abfiltriert. Aus dem Filtrat schoss beim Erkalten in schönen seidenglänzenden, nahezu farblosen Krystallen das Chlorhydrat des Amidonaphtols an. Durch Sättigen mit Salzsäuregas gewann ich noch eine zweite Krystallisation.

Das so erhaltene o-Amidonaphtol kondensierte ich in einer Reihe kleinerer im Reagensglase durchgeführter Versuche mit den berechneten Mengen Dinitrochlorbenzolsulfosäure in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat. Stets war eine Oxydation nahezu des gesamten Amidonaphtols wahrzunehmen.

Um ein klares Urteil über den Verlauf der Reaktion zu gewinnen, fügte ich nunmehr zu 3,04 g (1 Mol) in heissem Wasser gelöstem dinitrochlorbenzolsulfosauren Natrium eine Lösung von 0,65 g (1 Mol) salzsaurem Amidonaphtol, gab zur Spaltung des salzsauren Naphtols sowie zur Neutralisation der bei der Umsetzung frei werdenden Salzsäure 4,08 g (3 Mol) essigsaures Natrium hinzu und kochte das braune Gemisch am Rückflusskühler. Schon nach wenigen Minuten begann sich eine schwarze, zusammenbackende Masse abzuscheiden, die ich nach kurzem Kochen abfiltrierte. Das Filtrat kochte ich weiter und gab zur Herbeiführung der Ringkondensation eine Lösung von 0,13 g NaOH in Wasser hinzu. Es gelang jedoch nicht, irgendwie nennenswerte Produkte aus dem Reaktionsgemisch zu gewinnen. Ich untersuchte infolgedessen den schwarzen Rückstand des Filtrates näher. Beim Trocknen zerfiel er in ein schwarzes Pulver, das sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln un-

löslich zeigte. Nur conc. Schwefelsäure löste den Körper mit herrlich stahlblauer Farbe. Aus der Lösung fiel beim Verdünnen die Verbindung wieder aus, dabei nahm die Flüssigkeit eine rotviolette Färbung an. Auf dem Platinblech erhitzt verbrannte der Körper nach vorhergehendem Schmelzen unter Entwicklung von weissen Dämpfen. Auch die in alkoholischer resp. Pyridinlösung durchgeführten Versuche lieferten dasselbe schwarze Oxydationsprodukt.

Um festzustellen, ob überhaupt eine Reaktion in gewünschtem Sinne vor sich gegangen war, kochte ich Amidonaphtol mit Natriumacetat in alkoholisch wässeriger Lösung. Dieser Versuch lieferte den gleichen schwarzen Körper, den ich bei der oben beschriebenen Kondensation erhalten hatte. Die schwarze Verbindung erwies sich mithin als ein Autoxydationsprodukt des α-Amido-β-naphtols. Eine Kupplung mit der Dinitrochlorbenzolsulfosäure hatte also nicht oder doch nur in ganz minimaler Form, die in dem Farbenumschlag ihren Ausdruck fand, stattgefunden.

Dasselbe Resultat zeitigte die Kondensation der Dinitrochlorbenzolsulfosäure mit dem isomeren β-Amido-α-naphtol.

Das 2-Amino-1-naphtol[42] stellte ich nach einem von Nietzki und Guitermann[43] entdeckten Verfahren dar. Die gen. Forscher hatten gefunden, dass unter der Einwirkung von salpetriger Säure sich aus der α-Oxynaphtoesäure die Carboxylgruppe quantitativ unter Bildung des β-Nitroso-α-naphtols abspaltet.

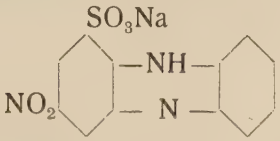
Ich löste 20 g α-Oxynaphtoesäure in 8 g kaustischer Soda und verdünnte die Lösung auf etwa 3 Liter. Hierzu fügte ich eine Lösung von 10 g Natriumnitrit und schliesslich soviel Schwefelsäure, dass die Flüssigkeit stark sauer reagierte. Das Reaktionsprodukt liess ich 24 Stunden stehen und filtrierte dann das ausgeschiedene Nitrosonaphtol ab,

42. A. 183, 247, B. 14, 1796; 26, 1280.
43. B. 20, 1274.

das nach dem Trocknen bei 151° C. schmolz. Das β-Nitroso-α-naphtol reduzierte ich mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure auf dieselbe Art, wie die oben beschriebene isomere Verbindung. Ich erhielt das salzsaure β-Amido-α-naphtol in perlmutterglänzenden, kaum gefärbten Blättchen.

Die mit diesem Naphtalinderivat durchgeführten Versuche zur Oxazinkondensation mit der Dinitrochlorbenzolsulfosäure verliefen, wie bereits bemerkt, negativ. Stets lieferte die Kupplung ein Oxydationsprodukt, das sich dem früher beschriebenen völlig analog verhielt.

**p-Nitrodihydrophenazinsulfosaures Natrium.**




Die Bildung vorstehender Phenazinverbindung erfolgt glatt unter der Einwirkung von o-Phenylendiamin auf die Dinitrochlorbenzolsulfosäure und durch Ringkondensation des entstandenen Diphenylaminderivates durch Behandlung mit Alkali.

Die Darstellung des zu diesem Versuche notwendigen o-Phenylendiamins[44] wurde bewirkt in Anlehnung an die von Bamberger[45] veröffentlichten Arbeiten.

Ich kochte die wässerige Lösung des o-Nitranilins unter zeitweiligem Zusatz kleiner Mengen Zinkstaub bis zur Entfärbung, versetzte das Filtrat mit festem Kochsalz und ätherte aus. Den Aether destillierte ich ab und löste den stark verschmierten Rückstand in siedendem Wasser, dem einige Krystalle Natriumsulfit hinzugefügt waren. Aus dem Filtrat

---

44. J. f. pr. Ch. [2] 3, 143, B. 6, 123; 7, 1374; 28, 250, A. 171, 63; 173, 58; 209, 360.

45. B. 28, 250.

fiel beim Erkalten in schönen, quadratischen Blättchen das reine o-Phenylendiamin vom Schmelzpunkt 101° C. aus.

0,98 g des so gewonnenen o-Phenylendiamins kondensierte ich in der Hitze mit 3,04 g (1 Mol) dinitrochlorbenzolsulfosaurem Natrium und 1,36 g (1 Mol) Natriumacetat. Die dunkelrotbraungefärbte Flüssigkeit wurde 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht und sodann 0,8 g (2 Mol) Aetznatron, die in wenig Wasser gelöst waren, hinzugegeben. Die Lösung färbte sich violettbraun. Ein weiteres Erhitzen wurde bald infolge heftigen Stossens des Reaktionsgemisches unmöglich. Aus dem erkalteten Produkt fällte ich mittels gesättigter Kochsalzlösung einen dunkelrotbraunen, etwas verschmierten Niederschlag aus, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser prächtig glänzende, rote Nadeln von einheitlichem Charakter lieferte. Das Rohprodukt ergab eine Ausbeute von 3,1 g oder 94,5 % der Theorie.

Das nitrodihydrophenazinsulfosaure Natrium ist, wie schon gesagt, ein aus Wasser prächtig krystallisierender Körper. Auch aus Alkohol lässt er sich, wenn auch erheblich schwerer, umkrystallisieren. In Aether, Benzol, Ligroin ist er unlöslich. Salzsäure und Salpetersäure lösen mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Alkali wieder rot wird. Konz. Schwefelsäure verhält sich ähnlich desgl. Essigsäure. Alkali nimmt in der Kälte schwer, in der Hitze mit rotbrauner Farbe auf.

Die Analyse des mehrmals aus wässerigem Alkohol umkrystallisierten Salzes bestätigte die vermutete Zusammensetzung:

0,2018 g Substanz: N 22,2 ccm (14,5°; 733,5 mm).

Für $C_{12}H_8O_5N_3NaS$:

Ber.: N 12,76.

Gef.: N 12,51.

## Zusammenstellung der Resultate.

Die mit einem * versehenen Verbindungen sind von mir neu beschrieben.

I.

1) Durch Sulfierung von p-Chlornitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure (23 % $SO_3$) entsteht die Chlor-4-nitrobenzol-6-sulfosäure.

2) Diese Säure geht durch Behandlung mit Nitriersäure in die 2,4-Dinitrochlorbenzol-6-sulfosäure über.

* 3) Unter der Einwirkung von Ammoniak auf das dinitrochlorbenzolsulfosaure Kalium (Natrium) erfolgt der Austausch des Halogens gegen den Ammoniakrest.

Alkalien führen unter Ersatz des Halogenatoms zum

* 4) dinitrophenolsulfosaurem Kalium,

* 5) Bikaliumsalz (Binatriumsalz) der Dinitrophenolsulfosäure.

* 6) Unter der Einwirkung von Barythydrat auf

a) die Dinitrochlorbenzolsulfosäure,

b) die Alkalisalze der Dinitrophenolsulfosäure gelangt man zu dem unlöslichen dinitrophenolsulfosauren Barium, welches

7) durch Kochen mit der berechneten Menge Schwefelsäure in die zerfliessliche 2,4-Dinitrophenol-6-sulfosäure übergeht.

* 8) Unter der Einwirkung von Schwefelnatrium auf die Dinitrochlorbenzolsulfosäure entsteht das tetranitrodiphenylsulfiddisulfosaure Natrium.

* 9) Durch Kochen mit Anilin erfolgt Bildung des Anilinsalzes der Dinitrodiphenylaminsulfosäure.

10) Durch Reduktion von o-Nitrophenol mittels Schwefelnatrium bei 120° bildet sich o-Amidophenol.

* 11) Durch Kondensation des o-Amidophenols mit der Dinitrochlorbenzolsulfosäure und darauffolgende Behandlung mit Alkali gelangt man zum nitrophenoxazinsulfosauren Natrium.

* 12) Die Reduktion dieser Verbindung mit Zinkpulver in Gegenwart von Salmiak führt zur Aminophenoxazinsulfosäure, die

* 13) durch Oxydation mit Eisenchlorid in die Iminophenoxazinsulfosäure übergeht.

* 14) Unter der Einwirkung von Alkali erhält man aus dieser Säure die p-Oxy-p-imidophenoxazinsulfosäure.

* 15) Durch Verreiben mit Anilin entsteht aus der Imidophenoxazinsulfosäure die p-Anilido-p-imidophenoxazinsulfosäure.

16) Durch Erhitzen von o-Nitrochlorbenzol mit Anilin bei Gegenwart von Kreide während 20 Stunden auf 187° entsteht o-Nitrodiphenylamin.

17) Durch Reduktion mit Zinnchlorür und rauch. Salzsäure bildet sich aus dem o-Nitrodiphenylamin das o-Aminodiphenylamin.

* 18) Die Kondensation dieser Verbindung mit der Dinitrochlorbenzolsulfosäure und Ringschliessung mittels Alkali führt zum p-nitrophenyldihydrophenazinsulfosauren Natrium.

19) Durch Einwirkung von Natriumdisulfid auf o-Nitrochlorbenzol gelangt man zum o,o'-Dinitrophenyldisulfid, welches sich

20) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure zu o-Aminothiophenol umsetzt.

* 21) Die Kupplung von o-Aminothiophenol mit dem dinitrochlorbenzolsulfosauren Natrium führt zum nitrothiazinsulfosauren Natrium.

II.

* 22) Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Ausgangsmaterial ergibt das dinitrohydrazobenzolsulfosaure Natrium.

* 23) Durch Oxydation dieser Verbindung mit Luft, Quecksilberoxyd, Eisenchlorid usw. erhält man das dinitroazobenzolsulfosaure Natrium.

* 24) Durch Kochen des Natriumsalzes der Dinitrochlorbenzolsulfosäure mit Methylamin entsteht das monomethylamidodinitrobenzolsulfosaure Natrium.

* 25) Piperidin bildet mit der Dinitrochlorbenzolsulfosäure das Piperidinsalz der Piperidinodinitrobenzolsulfosäure.

* 26) Durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf das dinitrochlorbenzolsulfosaure Natrium erhält man das hydroxylamidodinitrobenzolsulfosaure Natrium, welches sich

* 27) durch Oxydation bei $0^0$ mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zur Nitrosodinitrobenzolsulfosäure umsetzt.

* 28) Durch Oxydation

a) der Nitrosoverbindung mit Salpetersäure in der Hitze,

b) der Hydroxylaminverbindung mit Natriumbichromat und Schwefelsäure unter Erwärmen entsteht die Trinitrobenzolsulfosäure (1, 2, 4, 6).

29) Durch Reduktion von α-Nitroso-β-naphtol mit Zinnchlorür und rauch. Salzsäure gelangt man zum 1-Amino-2-naphtol.

30) Die α-Oxynaphtoesäure setzt sich unter Einwirkung von salpetriger Säure zum 2-Nitroso-1-naphtol um, welches wiederum

31) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in das 2-Amido-1-naphtol übergeht.

32) o-Nitranilin wird durch Zinkstaub in neutraler Lösung zu o-Phenylendiamin reduziert.

* 33) o-Phenylendiamin kondensiert sich mit dem dini-

trochlorbenzolsulfosauren Natrium und Alkali zum nitrodihydrophenazinsulfosauren Natrium.

**Negative Resultate.**

Es gelang nicht,

1) aus der Dinitrochlorbenzolsulfosäure,

2) aus dem dinitrodiphenylaminsulfosauren Anilin,

3) aus der Aminophenoxazinsulfosäure die Sulfogruppe abzuspalten.

Es gelang ferner nicht

4) die Reduktion der Trinitrobenzolsulfosäure,

5) die Kondensation von α-Amido-β-naphtol mit der Dinitrochlorbenzolsulfosäure,

6) die Kondensation von β-Amido-α-naphtol mit dem Ausgangsmaterial.

Vorliegende Arbeit wurde in ihrem ersten Teile im S. S. 06 und W. S. 06/07 im techn. chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin angefertigt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. F. Ullmann für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die zahlreichen, wertvollen Ratschläge, mit denen er mir jederzeit bereitwilligst zur Seite stand, meinen aufrichtigsten Dank aussprechen zu dürfen. Auch meinem langjährigen, verehrten Lehrer Herrn Geh. Reg. Rat Prof. Dr. O. N. Witt, Direktor des techn. chem. Institutes, danke ich verbindlichst für das mir stets bewiesene Wohlwollen.

Der zweite Teil dieser Arbeit gelangte während des S. S. 07 und des Beginns des W. S. 07/08 im chemischen Institut der Universität Basel zur Ausführung. Es sei mir gestattet, den Leitern dieses Institutes Herrn Prof. Dr. Nietzki sowie Herrn Prof. Dr. Rupe für die mir freundlichst erwiesene Unterstützung aufrichtigen Dank zu sagen.

# Vita.

Ich, Erich Herre, wurde geboren am 29. März 1881 zu Potsdam als Sohn des Fabrikbesitzers Wilh. Herre und seiner Gemahlin Julie geb. v. Hoff. Vom Jahre 1887 bis zum Jahre 1891 besuchte ich das Königl. Victoria-Gymnasium ebendort, bezog sodann mit der Uebersiedelung meiner Eltern nach Berlin das Königl. Prinz Heinrichs-Gymnasium, Schöneberg-Berlin, und ging von dieser Anstalt, da ich mich später dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen gedachte, im Jahre 1895 auf das Falk-Realgymnasium in Berlin über. Ostern 1902 liess ich mich, nach Beendigung meiner Schulstudien, auf der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg als Studierender der Abteilung für Chemie und Hüttenkunde immatrikulieren, bestand ebendort im März 1904 das Verbandsexamen und im April 1904 das Diplom-Vorexamen. Im Mai 1906 unterzog ich mich mit Erfolg der Diplom-Hauptprüfung. Das S.-S. 06 und W.-S. 06/07 sahen mich als Studierenden der Universität Berlin. Ich verliess diese Hochschule Ostern 07 und wurde Angehöriger der philosophischen Fakultät der Universität Basel. Ich beschloss meine Universitätsstudien Weihnachten 1907.

Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren Haentzschel, Steinitz, Paalzow, Erdmann, Hörmann, C. Müller, Hirschwald, Liebermann, v. Knorre, Miethe, Heinel, Koch, Witt, Weeren, Wolffenstein, Herzfeld, Junghahn, Traube, Simonis, Warburg und v. Buchka in Berlin, Nietzki, Rupe, Hagenbach, Schmidt in Basel und besuchte die Praktika der Herren Professoren Erdmann Paalzow, Hirschwald, Liebermann, Witt, Herzfeld, Traube in Berlin, Nietzki und Rupe in Basel.